SYNTHESE NEUARTIGER IMIDAZOL- UND 1,2,4-TRIAZOLHALTIGER PHOSPHORORGANISCHER VERBINDUNGEN MIT POTENTIELLER BIOLOGISCHER AKTIVITÄT

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
VARUGHESE K. A.
aus Kerala/Indien

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547612_0015

SYNTHESE NEUARTIGER IMIDAZOL- UND 1,2,4-TRIAZOL-HALTIGER PHOSPHORORGANISCHER VERBINDUNGEN MIT POTENTIELLER BIOLOGISCHER AKTIVITÄT

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Varughese K. A.

aus Kerala/Indien

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	15.07.83
Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz

Meinen Eltern,

Molly, Suman und Aby

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt

Herrn Professor Dr. E. Lindner
danke ich aufrichtig
für die stete Aufmerksamkeit gegenüber meiner Arbeit
und die wertvollen Anregungen und Diskussionen
sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie,
Herrn W. Schober, Herrn H. Wurmstich, Frau C. Wagner,
Frau A. Kretlow, Herrn G. Farag, sowie meinen Kollegen,
die mich im Verlauf der letzten Jahre begleitet haben,
gilt ebenfalls mein herzlicher Dank. Für die Mithilfe
bei der Übersetzung meiner Arbeit danke ich meinem
Kollegen D. Hübner.

Zu besonderem Dank für die Gewährung eines Stipendiums
bin ich dem Ökumenischen Studienwerk, Bochum, verpflichtet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	4
I.	(Imidazol-1-yl- und 1,2,4-Triazol-1-yl)methyl-phenylketone 2a-d, 3a-c, 4	4
1.	Darstellung und Eigenschaften	4
2.	Spektroskopische Daten	10
II.	1-Diorganylphosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl- bzw. 1,2,4-triazol-1-yl)ethanol-Derivat 6-8 ...	14
1.	Darstellung und Eigenschaften	14
2.	Diskussion der spektroskopischen Daten	20
2.1.	IR-Spektren	20
2.2.	^{1}H-NMR-Spektren	29
2.3.	^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren	49
III.	Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit einer Phosphorylgruppe und einem stickstoffhaltigen Heteroaromaten am α-C-Atom eines Ketons .	52
1.	Präparative Ergebnisse	52
2.	Diskussion der NMR- und IR-Spektren	58
2.1.	Phosphorylierte Alkohole 9a-e	58
2.2	2-Halogensubstituierte Vinylphosphinate 11a-d .	61
2.3.	IR- und Massenspektrum der Bromverbindung 12 ..	63
2.4.	[1-Phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)vinyl]diphenyl-phosphinat 13	64

Seite

IV. Versuche zur Synthese von Carbamaten der imidazol- und 1,2,4-triazolhaltigen phosphorylierten Alkohole 65
1. Präparative Ergebnisse 65
2. Spektroskopische Daten 71

EXPERIMENTELLER TEIL 76
I. Allgemeine Vorbemerkungen 76
1. Arbeitsmethodik 76
2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 76
3. Bemerkungen zu den Analysen 77
4. Bemerkungen zu den Messungen 77
II. Triazolhaltige Ketone 2 und 4 77
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2a-c . 77
1. Phenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a) .. 78
2. 4-Fluorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2b) 78
3. 4-Chlorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]-keton (2c) 79
4. Phenyl[phenyl(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]-keton (2d) 79
a) Aus 1d und Natriumtriazolid 79
b) Aus 11a und Natriumtriazolid 79
5. Phenyl[bis(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (4) . 80
III. Imidazolhaltige Ketone 3 und imidazolsubstituierter Vinylether 4' 80
Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 3a-c 80

Seite

1. [(Imidazol-1-yl)methyl]phenylketon (3a) 81
2. 4-Fluorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3b) . 81
3. 4-Chlorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3c) . 82
4. Imidazol-1-yl-[1,2-phenyl-2-(imidazol-1-yl)-vinyl]ether (4') 82

IV. Imidazol- oder 1,2,4-triazolhaltige Alkohole 6-8 83

Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der Alkohole 6-8 aus den Ketonen 2-4 und sekundären Phosphanoxiden 83

a) Durch Addition in Gegenwart von Ether 83

b) Durch Addition ohne Lösungsmittel 83

c) Durch langsame Addition bei Raumtemperatur . 83

1. 1-Dimethylphosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6aa') 84
2. 1-Dibenzylphosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ab') 84
3. 1-Diphenylphosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ac') 84
4. 1-Bis(ethoxy)phosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ad') 85
5. 1-Bis(phenoxy)phosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ae') 85
6. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6aa") 86
7. 1-Dimethylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ba') 86

Seite

8. 1-Dibenzylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6bb') 86
9. 1-Diphenylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6bc') 87
10. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ba") 87
11. 1-Dimethylphosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ca') 87
12. 1-Dibenzylphosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6cb') 88
13. 1-Diphenylphosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6cc') 88
14. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ca") 89
15. 1-Dibenzylphosphoryl-1-phenyl-2-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6db') 89
16. 1-Diphenylphosphoryl-1-phenyl-2-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6dc') 90
17. 1-Dimethylphosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7aa') 90
18. 1-Dibenzylphosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ab') 90
19. 1-Diphenylphosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ac') 91
20. 1-Bis(phenoxy)phosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ae') 91
21. 1-Dimethylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ba') 91

Seite

22. 1-Diphenylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7bc') 92
23. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ba") 92
24. 1-Diphenylphosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7cc') 93
25. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ca") 93
26. 1-Dimethylphosphoryl-1-phenyl-2,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (8a') 94
27. 1-Dibenzylphosphoryl-1-phenyl-2,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (8b') 94
28. 1-Diphenylphosphoryl-1-phenyl-2,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (8c') 94

V. Phosphorylierte Alkohole 9a-e 95
Allgemeine Darstellungsmethode für 9a-e 95
1. Benzoyldiphenylphosphorylphenylmethanol (9a) .. 95
2. 1-Acetyl-1-diphenylphosphorylethanol (9b) 95
3. Diphenylphosphorylfuroylfurylmethanol (9c) 96
4. Benzoyldimethylphosphorylphenylmethanol (9d) .. 96
5. 1-Acetyl-1-dimethylphosphorylethanol (9e) 96

VI. 2-Halogensubstituierte Vinylphosphate 11a-d ... 97
Allgemeine Darstellungsmethode für 11a-c 97
1. [(2-Brom-1,2-diphenyl)vinyl]diphenylphosphinat (11a) 97
2. [(2-Brom-1,2-diphenyl)vinyl]dimethylphosphat (11b) 98

Seite

3. [(2-Brom-1,2-diphenyl)vinyl]diethylphosphat (11c) 98

4. [(1,2-Diphenyl-2-iod)vinyl]diphenylphosphinat (11d) 98

VII. [1-Benzoylbrommethyl-1,2,4-triazolium]bromid (12) 99

VIII. [1-Phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)vinyl]diphenylphosphinat (13) 99

XI. Phosphorylierte Carbamate 14 und 16 100

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 14a,b und 16a'-a''',b'

1. (1-Acetyl-1-dimethylphosphoryl)ethyl(N-3-chlorphenyl)carbamat (14a) 100

2. (1-Acetyl-1-dimethylphosphoryl)ethyl(N-3,4-dichlorphenyl)carbamat (14b) 101

3. (α-Diphenylphosphoryl)-4-nitrobenzyl(N-4-chlorphenyl)carbamat (16a') 101

4. (α-Diphenylphosphoryl)-4-nitrobenzyl(N-3-chlorphenyl)carbamat (16a") 102

5. (α-Diphenylphosphoryl)-4-nitrobenzyl(N-3,4-dichlorphenyl)carbamat (16a''') 102

6. (α-Dimethylphosphoryl)-4-nitrobenzyl(N-4-chlorphenyl)carbamat (16b') 102

LITERATURVERZEICHNIS 103

ZUSAMMENFASSUNG 112

E I N L E I T U N G

Phosphororganischen Verbindungen kommt im Bereich des Pflanzenschutzes erhebliche Bedeutung zu[1-16]. Der besondere Einfluß von N-Heterocyclen auf die biologische Aktivität dieser Spezies wurde erst in den letzten Jahren erkannt[17-30]. Im Hinblick auf das wachsende Interesse an wirksamen Mitteln lag es daher nahe, die physiologische Aktivität phosphororganischer und N-heterocyclischer Verbindungen zu kombinieren, um so zu neuartigen, potentiell aktiven Systemen zu gelangen[31]. Ergebnisse neuerer Untersuchungen[32] über die mögliche Verwendung ähnlicher Verbindungen als Flammschutzmittel bei Kunststoffen zeigt eine zusätzliche Einsatzmöglichkeit.

Im Gegensatz zu N-haltigen Heterocyclen ist eine große Anzahl von aktiven phosphororganischen Verbindungen mit Stickstoff in Form von Amino- oder Cyanogruppen zugänglich gemacht worden[33-35]. Einige Phosphorsäureester mit sechsgliedrigen N-Heterocyclen, die durch Reaktion von Hydroxylderivaten mit Phosphorylchlorid isoliert wurden, sind schon beschrieben[35]. Die Entwicklung dieser Art von Estern begann mit der Darstellung von Diethyl-3,5,6-trichlorpyrid-2-yl-phosphat, das 1965 von der Dow Chemical Company unter dem Handelsnamen Dursban als sehr wirksames Insektizid auf den Markt gebracht wurde[21-24]. Vergleichbare Verbindungen mit heterocyclischen Bausteinen wie Chinolin[18], Chinoxalin[19], Pyrimidin[25] oder 1,3,5-Triazin[29] können ausgezeichnete pestizide Wirkung besitzen. Eine andere

Substanzklasse, die sich von N-chlormethylhaltigen Derivaten wie Benzotriazol, Indazol oder Chinazolon[36] und den Salzen der Phosphorigen Säure ableiten läßt, ist ebenfalls von großem Interesse. Auf analoge Weise wurden auch Phthalimid-Derivate isoliert[37]. Die Tatsache, daß Stickstoffatome in 1,4-Position von Heterocyclen ein breites Wirkungsspektrum verursachen, führt zur Gewinnung einer Reihe von Produkten welche 1,4-Diazin in kondensierter Form enthalten[38]. Schließlich kennt man im geringeren Umfange auch organophosphorsubstituierte 1,2,4-Triazine[38].

In Analogie zu diesen Ausführungen läßt sich die Aktivität phosphororganischer Verbindungen wohl auch durch die Einführung fünfgliedriger Stickstoffheterocyclen erhöhen[39] wie einige pyrazolhaltige, von der Firma Geigy patentierte Beispiele belegen.

Überraschenderweise ist die Chemie von imidazol- und 1,2,4-triazolenthaltenden Organophosphorverbindungen bisher vernachlässigt worden, obwohl die Sonderstellung der genannten fünfgliedrigen N-Heterocyclen in bezug auf ihre biologische Wirksamkeit schon seit vielen Jahren kein Geheimnis mehr ist. Dafür spricht die hervorragende Wirkung der im Handel erhältlichen Präparate Triadimefon und Fluotrimazol[40,41]. Von triazolhaltigen Oximino-Derivaten ist bekannt, daß sie eine sehr gute fungizide Wirkung zeigen[42]. Die zuletzt aufgeführten Beispiele enthalten indessen keine Phosphorylgruppen.

Die letzten Jahre sind durch verstärkte Bemühungen gekennzeichnet, den Zugang zu Verbindungen zu eröffnen, welche fünfgliedrige N-Heterocyclen und Phosporylreste in einem Molekül

vereinigen. Durch Einwirkung entsprechender N-Heterocyclen auf Triethyl- oder Diethylphosphit bei Anwesenheit von Paraformaldehyd bilden sich phosphonoalkylierte Imidazol-, Benzimidazol- und Benzotriazolverbindungen[43-46].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich erstmals eingehend mit der Entwicklung von Synthesen potentiell biologisch aktiver Verbindungen mit Imidazol oder Triazol und einer Phosphorylgruppe an benachbarten C-Atomen im Molekül. Außerdem werden Versuche unternommen, die beiden genannten Bausteine an das α-C-Atom einer Carbonylgruppe zu knüpfen. Schließlich sollten 1,2,4-triazol- oder imidazolenthaltende phosphorylierte Alkohole carbamatisiert werden. Von solchen Verbindungen werden Ähnlichkeiten mit dem hochaktiven Bayletan[42] erwartet.

A L L G E M E I N E R T E I L

I. (IMIDAZOL-1-YL- UND 1,2,4-TRIAZOL-1-YL)METHYL PHENYLKETONE 2a-d,3a-c,4

1. Darstellung und Eigenschaften

Im folgenden Kapitel werden imidazol- bzw. 1,2,4-triazolhaltige Organophosphorverbindungen des Typs 6-8 (Seite 14) beschrieben, welche man durch Addition sekundärer Phosphanoxide oder von Dialkyl- bzw. Diarylphosphiten an die imidazol- oder triazolsubstituierten Ketone 2a-d,3a-c,4 erhält. Um den Einfluß von elektronegativen Resten in 4-Stellung der verwendeten Ketone in bezug auf die Wirksamkeit der erwarteten Pflanzenschutzmittel zu untersuchen, war es notwendig, Methylphenylketone mit Chlor bzw. Fluor in 4-Stellung des Phenylrings zu gewinnen.

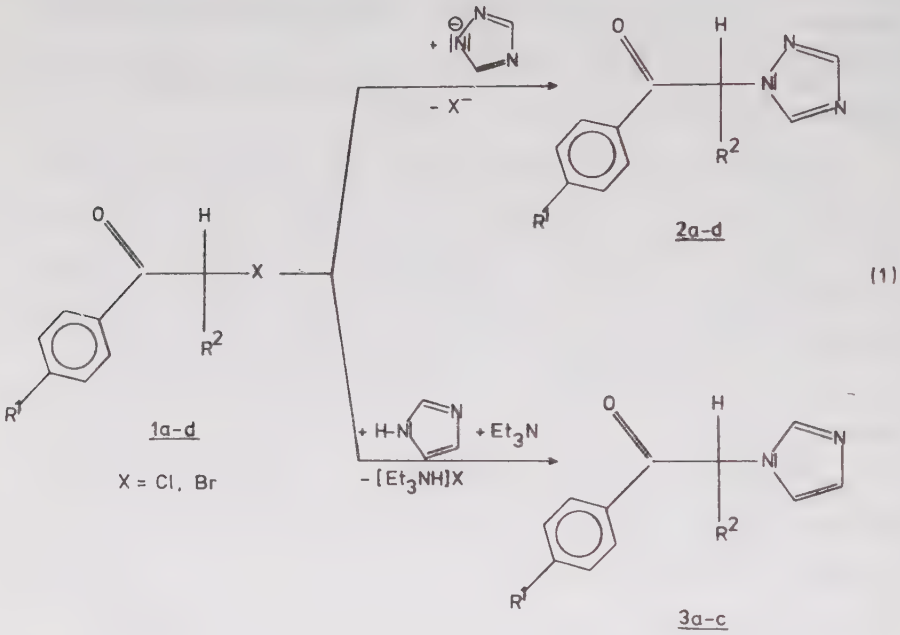
Die 1,2,4-triazolsubstituierten Ketone 2a-d bilden sich analog einer von C. Ainsworth[47)] entwickelten Methode, bei der verschiedene triazolhaltige Derivate zum Einsatz kommen. Die Synthese beinhaltet die direkte Einwirkung von Natriumtriazolid auf die entsprechenden α-halogenierten Methylphenylketone 1a-d. Natriumtriazolid erhält man leicht durch Umsetzung von metallischem Natrium mit 1,2,4-Triazol in absolutem Ethanol. 2d entsteht auch noch auf einem anderen Weg. Bei dem Versuch, 1,2,4-Triazol in ein Vinylphosphinat einzuführen, wurde speziell [(2-Brom)-1,2-diphenyl)vinyl]diphenylphosphinat (11a) mit einer

ethanolischen Lösung von Natriumtriazolid behandelt. Obgleich selbst nach mehrstündigem Rühren der Reaktionsmischung keine Bildung von Natriumbromid eintrat, fiel beim Aufarbeiten ein farbloses Produkt an, das mit Hilfe von Elementaranalyse und spektroskopischen Untersuchungen als 2d identifiziert wurde. Über den Mechanismus dieser Reaktion ist nichts bekannt. Ebensowenig wurde untersucht, ob sie sich auch für die Darstellung anderer, ähnlicher Verbindungen eignet.

[(Imidazol-1-yl)methyl]phenylketon (3a) und seine 4-halogensubstituierten Vertreter 3b,c sind in der Literatur bereits beschrieben[48,49]. In der vorliegenden Arbeit wurde aber abweichend davon der unten beschriebene Weg für ihren Zugang eingeschlagen. Die Umsetzung von Natriumimidazolid mit den α-halogensubstituierten Methylphenylketonen 1a-c führt nicht zum gewünschten Erfolg, da die Edukte stark exotherm zu schwarzen öligen Polymeren reagieren. Dagegen setzt sich Imidazol in THF unter Verwendung von Triethylamin als Base glatt zu 3a-c um. Um mögliche Wechselwirkungen zwischen den halogenierten Ketonen 1a-c und dem tertiären Amin zu unterbinden, wurden erstere vorgelegt und eine Lösung der Heterocyclen zusammen mit der Hilfsbase zugetropft. Dabei ergab sich, daß die Verwendung des chlorierten Ausgangsmaterials 1a-c gegenüber entsprechenden bromierten Spezies eine erhebliche Steigerung der Ausbeute mit sich bringt. Die beschriebene Methode kann allerdings nicht auf 1,2,4-Triazol übertragen werden.

Im Vergleich zu den imidazolsubstituierten Verbindungen 3a-c führt die Synthese der 1,2,4-triazolhaltigen Ketone 2a-d aus 1a-d und Natriumtriazolid zu relativ guten Ausbeuten und

hoher Reinheit. 2a-d und 3a-c wurden säulenchromatographisch mit Aluminiumoxid als Belegmaterial und Aceton als Fließmittel gereinigt, wobei nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Digerieren mit Diethylether farblose Verbindungen anfallen.

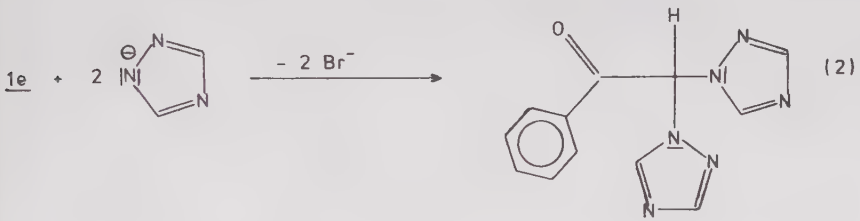


(1)

R^2 \ R^1	H	F	Cl
H	a	b	c
Ph	d		
Br	e		

Die imidazol- und 1,2,4-triazolsubstituierten Ketone 2a-d und 3a-c stellen farblose, kristalline, gegenüber Luftsauerstoff beständige, in den üblichen organischen Solventien lösliche Verbindungen dar.

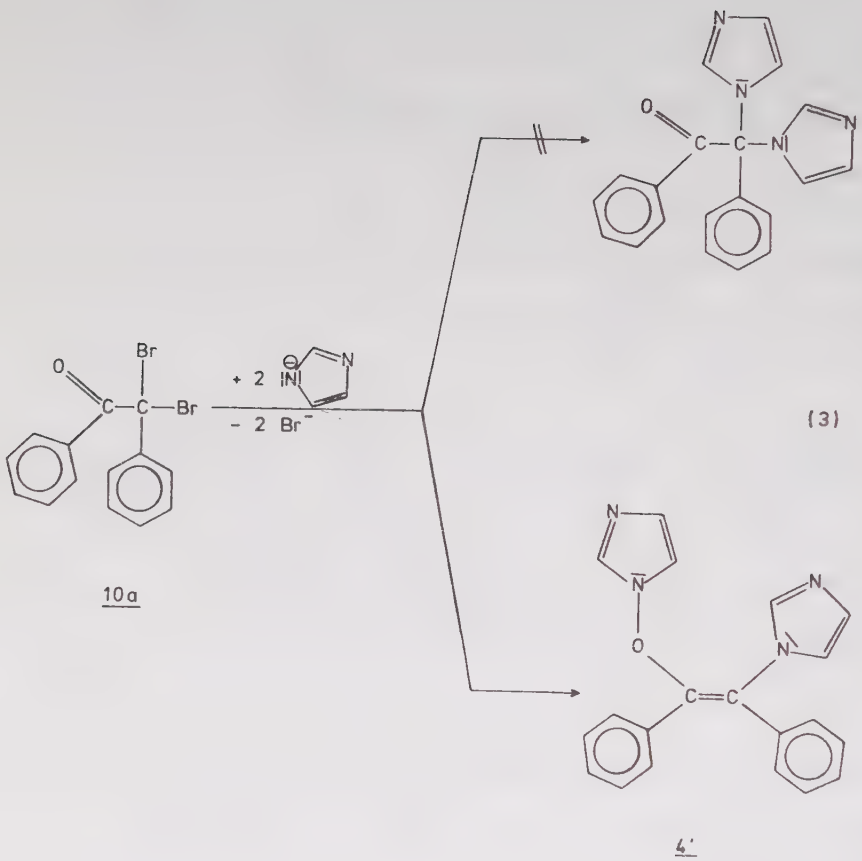
Die Einwirkung von α,α-Dibrommethylphenylketon (1e) auf Natriumtriazolid liefert das Phenyl[bis(1,2,4-triazol-1-yl)-methyl]keton (4). Ersatz von Natriumtriazolid durch das entsprechende -imidazolid führt jedoch nicht zum analogen Imidazol-Vertreter. Die Reaktion verläuft so heftig, daß nur Zersetzungsprodukte anfallen.



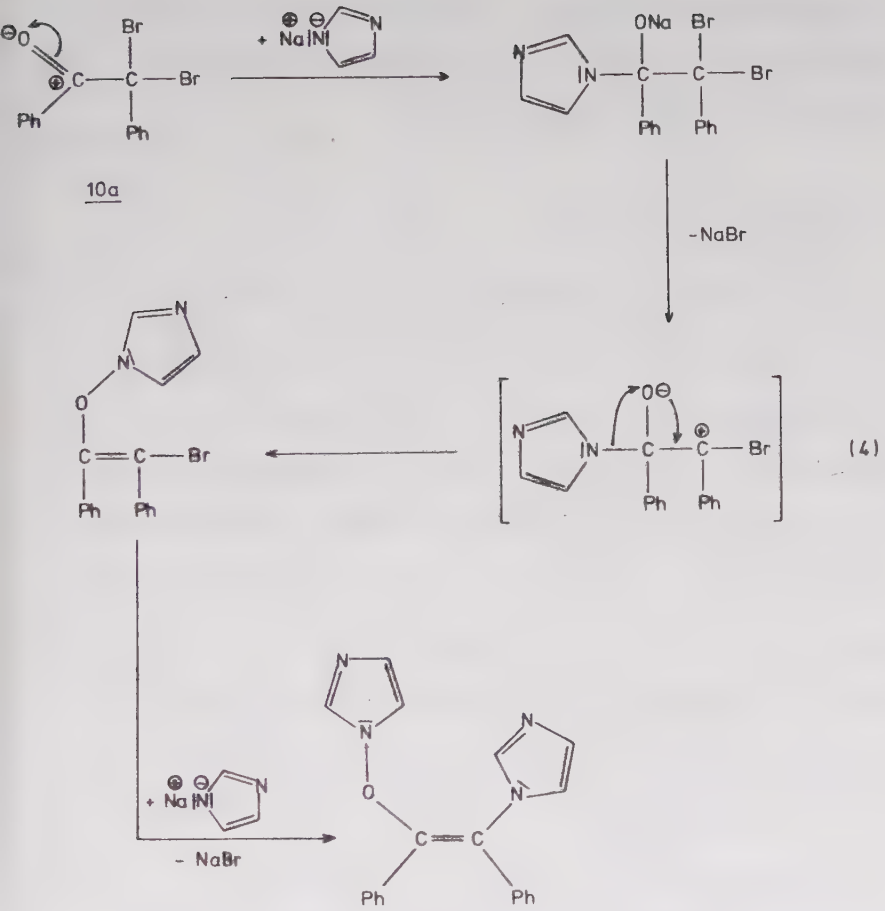
(2)

4

Versuche über das Verhalten von Dibromdesoxybenzoin [PhC(O)C(Ph)Br_2] (10a) gegenüber Natriumimidazolid ergaben interessante Ergebnisse. In THF beobachtet man einen völlig unerwarteten Reaktionsverlauf, man erhält überraschenderweise die Verbindung 4'.



Folgender Mechanismus ist anzunehmen, der durch das Auftreten von Vinylbromid als Zwischenprodukt im Felddesorptions-Massenspektrum bei m/e = 341 gestützt wird.



10a

4'

Zunächst addiert sich Imidazolid an die >C=O-Gruppe von 10a unter Eliminierung von Br^-. Das dabei auftretende Carbeniumion stabilisiert sich durch Elektronenverschiebung und intramolekulare Wanderung von Molekülfragmenten, was zur Bildung eines imidazolsubstituierten Vinylbromids führt. In einem ab-

schließenden Schritt entsteht im Rahmen einer nucleophilen Substitution von Br^- durch weiteres Imidazolid in diesem Zwischenprodukt die Verbindung 4'.

2. Spektroskopische Daten

In den IR- und Raman-Spektren (vgl. Tab. 1) von 2a-d, 3a-c und 4 erscheint $\nu(\rangle C{=}O)$ als starke bis sehr starke Bande zwischen 1680 und 1710 cm^{-1}. Wahrscheinlich durch den Einfluß der beiden heterocyclischen Gruppen in 4 ist $\nu(\rangle C{=}O)$ gegenüber 2a-d und 3a-c geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben. Der aliphatischen ν(C-H) wird keine besondere Bedeutung zugeschrieben, im Falle von 2d und 4 ist sie jedoch für die Strukturbestimmung sehr nützlich. Bei der Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren von 2d und 4 sei dies näher erläutert. Während die IR-Spektren von 2a-c und 3a-c zwei Absorptionen von schwacher Intensität im aliphatischen C-H-Bereich zeigen, entsprechend der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung, erscheint bei 2d und 4 nur eine Bande.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 2a-d, 3a-c und 4 (vgl. Tab. 1) weisen keine Besonderheiten auf. Bei den triazolhaltigen Vertretern 2a-c erscheinen die Methylprotonen bei δ = 5.6 ppm. Dieses Signal ist in den Imidazolanalogen 3a-c etwas nach niedrigerem Feld verschoben. Die Einführung von Chlor oder Fluor, wie dies in den Verbindungen 2b,c und 3b,c der Fall ist, hat keinen Einfluß auf die Lage der CH_2-Protonen. In den Spektren von 2d und 4 lassen sich außer den Absorptionen im aromatischen Bereich keine weiteren Signale zuordnen, da das entsprechende C-H-Pro-

ton durch den anisotropen Effekt der zusätzlich eingeführten Aromaten bei tieferem Feld absorbiert und deshalb der zugehörige Peak von denen der Phenylprotonen überdeckt wird. Das IR-Spektrum von 2d und 4 beweist jedoch die Anwesenheit der C-H-Gruppe.

Für die Strukturaufklärung von 4' ist die Abwesenheit einer $\rangle C{=}O$-Absorption und eine Bande bei 1640 cm^{-1}, entsprechend einer $\nu(\rangle C{=}C\langle)$, ein wichtiger Hinweis. Am charakteristischsten ist das Massenspektrum von 4', das mit dem Molekülpeak bei m/e = 328 unzweifelhaft die vorgeschlagene Struktur bestätigt. Von geringer Aussagekraft ist das ^{1}H-NMR-Spektrum, da man nur das Multiplett der aromatischen Protonen beobachtet.

Tab. 1. Charakteristische IR- (fest/KBr), Raman- (Festkörper) und ^{1}H-NMR-Daten (in $CDCl_3$) in den Spektren der Ketone 2a-d, 3a-c und 4

Verbindung	IR [cm^{-1}]		Raman [cm^{-1}]	^{1}H-NMR
	$\nu(C_{aliphat.}-H)$	$\nu(\rangle C=O)$	$\nu(\rangle C=O)$	δ [ppm]
2a	2990 s	1700 sst	1711 st	8.2 - 7.2 (m, Ph, Triazol-H)
	2960 s			5.6 (s, NCH_2)
2b	2980 s	1680 sst	1695 sst	8.2 - 7.1 (m, Ph, Triazol-H)
	2930 s			5.6 (s, NCH_2)
2c	2998 s	1700 sst	1700 sst	8.2 - 7.2 (m, Ph, Triazol-H)
	2960 s			5.6 (s, NCH_2)
2d	2950 s	1685 sst	1692 st	8.4 - 7.2 (m, Ph, C(O)CH,-Triazol-H)
3a	2950 s	1695 sst	-	8.0 - 6.9 (m, Ph, Imidazol-H)
	2920 s			5.3 (s, NCH_2)

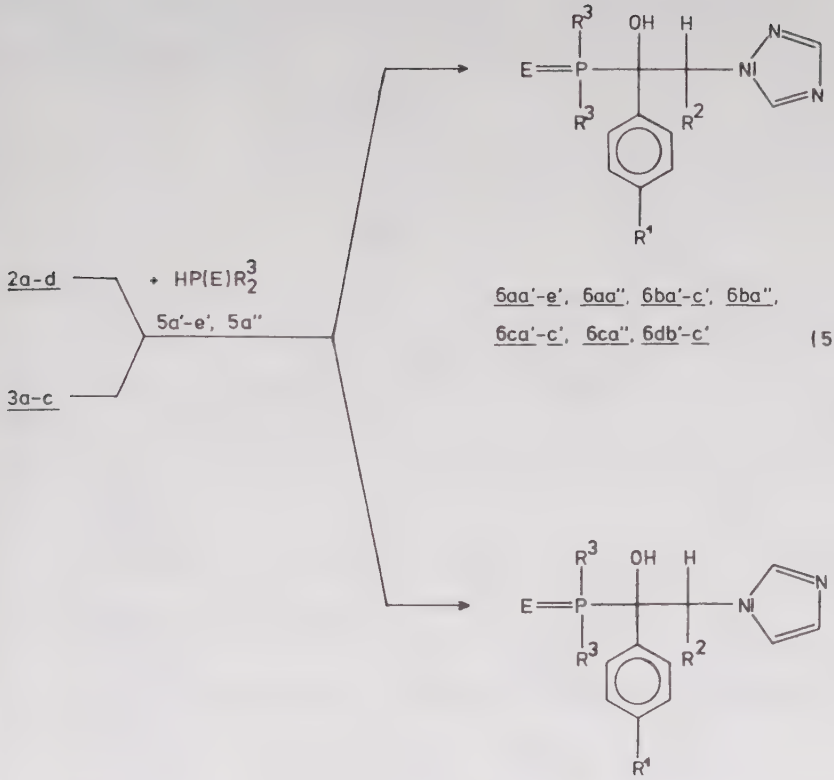
Fortsetzung Tab. 1.

Verbindung	IR [cm^{-1}]		Raman [cm^{-1}]	^{1}H-NMR
	$\nu(C_{aliphat.}-H)$	$\nu(\rangle C=O)$	$\nu(\rangle C=O)$	δ [ppm]
3b	2950 s	1700 sst	-	8.1 - 6.9 (m, Ph, Imidazol-H)
				5.4 (s, NCH_2)
3c	2969 s	1650 sst	1693 st	7.9 - 6.9 (m, Ph, Imidazol-H)
	2925 s			5.4 (s, NCH_2)
4	2960 s	1705 sst	1705 st	8.5 - 7.2 (m, Ph, C(O)CH,- Triazol-H)

II. 1-DIORGANYLPHOSPHORYL-1-PHENYL-2-(IMIDAZOL-1-YL- bzw. 1,2,4-TRIAZOL-1-YL)ETHANOL-DERIVATE 6-8

1. Darstellung und Eigenschaften

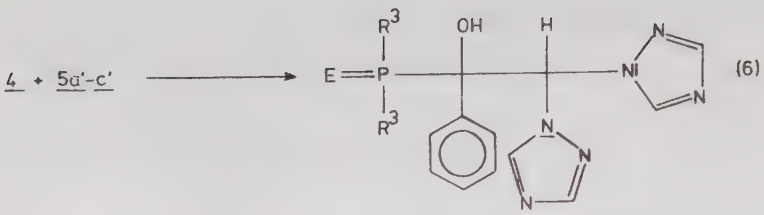
Wie schon früher kurz erwähnt, werden die imidazol- und triazolhaltigen phosphorylierten Alkohole 6-8 durch Addition verschiedener disubstituierter Phosphanoxide oder Phosphite an die Carbonylgruppe der funktionalisierten Ketone 2a-d, 3a-c und 4 dargestellt. Die Übertragung der basenkatalysierten Reaktion[50-61] auf die Synthese der phosphorylierten Alkohole 6-8 schlug allerdings fehl. Es konnte jedoch eine neue brauchbare Methode entwickelt werden; in Abhängigkeit von den Ausgangsprodukten gelingt die Addition durch Variation von Temperatur und Reaktionszeit.



6aa'-e', 6aa'', 6ba'-c', 6ba'',
6ca'-c', 6ca'', 6db'-c' (5)

7aa'-c', 7ae', 7ba', 7bc',
7ba'', 7cc', 7ca''

E \ R^3	Me	PhCH$_2$	Ph	EtO	PhO
O	a'	b'	c'	d'	e'
S	a''				



(6)

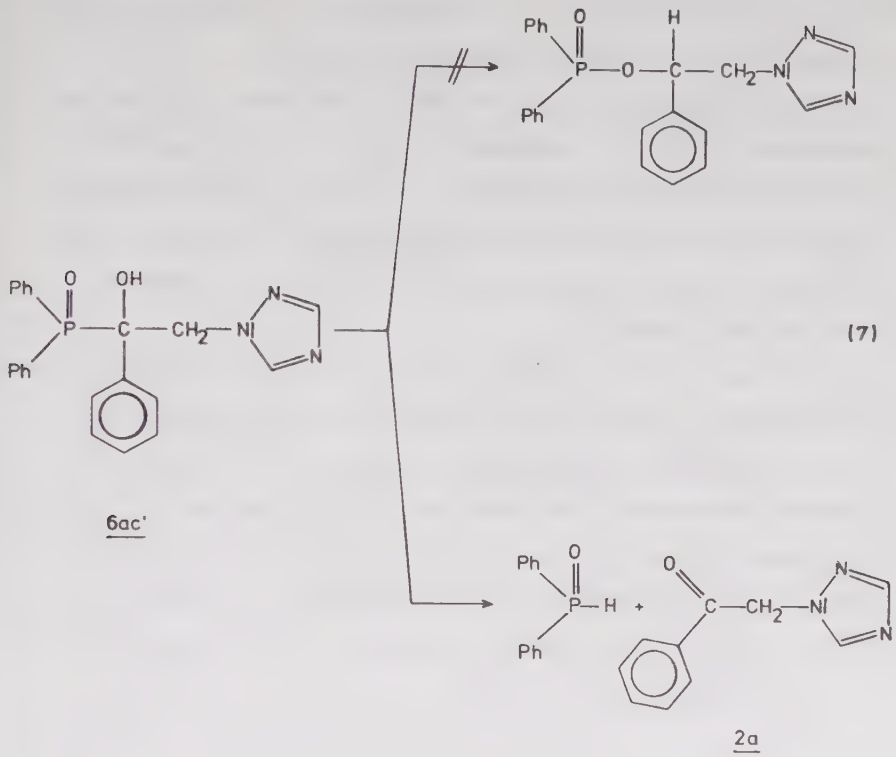
8a'-c'

E \ R^3	Me	$PhCH_2$	Ph
O	a'	b'	c'

Es erwies sich als günstig den Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch zu verfolgen, da die >C=O-Bande der Ketone 2a-d, 3a-c und 4 allmählich verschwindet. Dafür taucht die Absorption der charakteristischen OH-Gruppe in den bei Raumtemperatur stabilen Endprodukten 6-8 auf. Nur 6aa" zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft allmählich unter Rosafärbung, wobei im IR-Spektrum eine >C=O-Bande erscheint, deren Lage mit derjenigen des Ketons 2a übereinstimmt. Möglicherweise zerfällt 6aa" langsam in die Ausgangsverbindungen 2a und $(CH_3)_2HPS$.

Um festzustellen, ob sich die phosphorylierten Alkohole 6-8 in die entsprechenden Phosphinate, welche vielleicht eine höhere biologische Aktivität zeigen, isomerisieren lassen, wurde längere Zeit erhitzt. Es trat jedoch nur Zersetzung ein. Diese Beobachtung stimmt mit thermischen Effekten überein, die A. N. Pudovik bei einer großen Anzahl von phosphorylierten

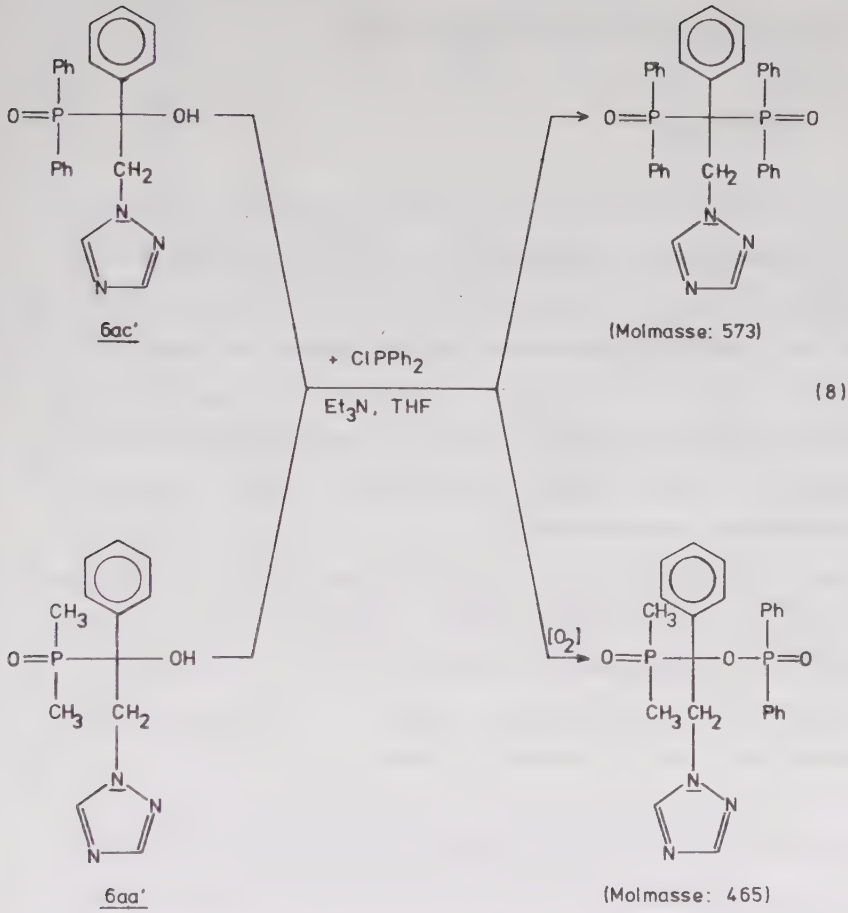
Alkoholen beobachtete[62,63]. Der Zerfall für die verschiedenen phosphorylierten Ethanole 6-8 wird im folgenden am Beispiel von 6ac' demonstriert.



Mit dem Ziel, phosphorylierte Phosphinate mit Imidazol oder 1,2,4-Triazol zu synthetisieren, wurde versucht das Proton der OH-Gruppe in 6-8 durch Reaktion mit $ClPPh_2$ in Gegenwart von NEt_3 in THF auszutauschen. Am Beispiel von 6ac' verlief die Abspaltung von $[HNEt_3]Cl$ tatsächlich erfolgreich. Trotz Abwesenheit der OH-Bande zeigt das IR-Spektrum keine P-O-C-Absorption. Es wird angenommen, daß 6ac' und $ClPPh_2$ zwar in der ge-

wünschten Weise reagieren, sich die dabei gebildete P-O-C-Gruppierung aber sofort in eine solche mit C-P=O-Anordnung isomerisiert. Das Massenspektrum der Reaktionsmischung ist durch einen intensiven Peak bei m/e = 573 gekennzeichnet, entsprechend der hypothetischen diphosphorylierten Verbindung $[Ph_2P(O)]_2C(Ph)CH_2\text{-}C_2H_2N_3$. Allerdings treten auch noch weitere Fragmente mit größerer Massenzahl auf. Aus IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen geht also hervor, daß die Reaktion zu vielen unterschiedlichen Produkten führt, welche nicht isoliert werden können. So erkennt man im IR-Spektrum auch die >C=O-Bande des Edukts 2a.

Um die beobachtete Zersetzung in die Ausgangsverbindungen zu unterbinden, wurde auch der stabilste Vertreter 6aa' mit $ClPPh_2$ in siedendem THF umgesetzt. Bildung von $[Et_3NH]Cl$ und das Massenspektrum mit dem erwarteten Molekülpeak bei m/e = 465 sprechen für eine erfolgreiche Substitution. Trotzdem gelang es nicht, das phosphorylierte, triazolhaltige Produkt zu isolieren und zu reinigen. Das nachfolgende Schema veranschaulicht den möglichen Reaktionsweg.



6-8 wurden einem Wirksamkeitstest als potentielle Pflanzenschutzmittel unterzogen[64]. Bei zahlreichen Beispielen wurde tatsächlich hohe fungizide Aktivität gefunden. Die 1,2,4-triazolhaltigen Vertreter sind im Vergleich zu den imidazolsubstituierten im allgemeinen biologisch aktiver. Im Gegensatz zu den Erwartungen brachte die Substitution der 4-Stellung in den Phenylringen durch Chlor oder Fluor aber keine Wirkungssteigerung.

2. Diskussion der spektroskopischen Daten

2.1. IR-Spektren

In den IR-Spektren (vgl. Tab. 2) der phosphorylierten Alkohole 6-8 stellen die Absorptionen der OH- und P=O-Valenzschwingungen die für diese Verbindungsklasse typischen Merkmale dar, wobei diejenigen der Hydroxylgruppe zwischen 3000 und 3300 cm^{-1} als breite Banden erscheinen. Die merkliche Verbreiterung kann prinzipiell auf intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden. Konzentrationsabhängige Untersuchungen belegen die Existenz intramolekularer Wechselwirkungen, da keinerlei Abhängigkeit der Bandenstruktur vom Verdünnungsgrad festzustellen ist. Dieses Ergebnis stimmt mit früheren Beobachtungen überein[65,66], wonach die OH-Gruppen in phosphorylierten Alkoholen zu Wasserstoffbrückenbindungen mit den P=O-Gruppen im selben Molekül neigen.

Im Vergleich zu allen anderen Beispielen stellt 6aa' eine bemerkenswerte Ausnahme dar. Sowohl die sehr scharfe OH-Absorption als auch deren Verschiebung nach höherer Frequenz sind ein Hinweis dafür, daß in dieser Verbindung keine Wasserstoffbrükkenbindungen vorliegen, wobei man dieses Phänomen nicht erklären kann. Vielleicht hängt auch die hohe physiologische Aktivität von 6aa' mit der Abwesenheit solcher Wechselwirkungen zusammen.

Obgleich man bei den Thioanalogen 6aa", 6ba", 6ca", 7ba" und 7ca" eigentlich keine intramolekularen OH-Brücken wie bei den Oxoverbindungen erwarten sollte, erscheint ν(OH) ebenfalls in

Tab. 2. IR- [cm^{-1}] (fest/KBr) und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR- ($CHCl_3$) Daten der imidazol- und 1,2,4-triazol-haltigen Organophosphorverbindungen 6-8

Verbindung	IR				$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	
	ν(OH)	$\nu(C_{aromat.}-H)$	ν(P=O)/(P=S)	ν_{as}(P-O-C)	δ [ppm]	J [Hz]
6aa'	3390 st	3090 st	1180 sst		52.36 (s)	
6ab'	3140 st	3070 m	1170 sst		47.92 (s)	
		3030 m				
6ac'	3120 st	3100 st	1158 sst		28.87 (s)	
		3070 st				
6ad'	3270 st	3125 m	1260 sst	1040 sst	19.21 (s)	
		3090 s	1215 sst			
		3065 s				
		3040 s				
6ae'	3200 - 3000[a)]		1220 sst	945 sst	12.24 (s)	
			1180 sst			
6aa"	3200 - 2900[a)]		582 sst		53.1 (s)	

Fortsetzung von Tab. 2.

Verbindung	IR				$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	
	ν(OH)	$\nu(C_{aromat.}-H)$	ν(P=O)/(P=S)	ν_{as}(P-O-C)	δ [ppm]	J [Hz]
6ba'	3135 sst	3070 st	1160 sst		52.14 (s)	
6bb'	3135 st	3065 m	1167 sst		47.96 (d)	$^{6}J_{PF}$ = 2.75
		3030 m				
6bc'	3140 st	3060 m	1185 sst		28.53 (d)	$^{6}J_{PF}$ = 3.66
		3030 m				
6ba"	3100 sst	3050 m	600 sst		53.4 (d)	$^{6}J_{PF}$ = 4.58
		3020 m				
6ca'	3250 - 3000[a]		1160 sst		52.11 (s)	
6cb'	3140 sst	3070 st	1170 sst		47.69 (s)	
		3040 st				
6cc'	3140 st	3070 st	1170 sst		28.45 (s)	
6ca"	3100 st	3070 m	598 sst		52.67 (s)	

Fortsetzung von Tab. 2.

Verbindung	IR				$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	
	ν(OH)	ν($C_{aromat.}$-H)	ν(P=O)/(P=S)	ν_{as}(P-O-C)	δ [ppm]	J [Hz]
6db'	3120 st	3070 st	1180 sst		48.43 (s)	
		3030 st				
6dc'	3120 m	3060 st	1185 sst		28.33 (s)	
7aa'	3110 sst	3085 sst	1143 sst		53.41 (s)	
			1128 sst			
7ab'	3300 - 3000[a]		1155 sst		49.23 (s)	
7ac'	3200 - 2900[a]		1180 sst		30.78 (s)	
7ae'	3200 - 3000[a]		1205 sst	1075 sst	13.36 (s)	
7ba'	3250 - 3000[a]		1150 sst		53.38 (d)	$^{6}J_{PF}$ = 3.66
7bc'	3130 m	3060 m	1185 sst		30.47 (s)	
		3030 m				
7ba"	3200 - 2900[a]		575 sst		54.00 (d)	$^{6}J_{PF}$ = 4.58

Fortsetzung von Tab. 2.

Verbindung	IR				$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	
	ν(OH)	$\nu(C_{aromat.}-H)$	ν(P=O)/(P=S)	ν_{as}(P-O-C)	δ [ppm]	J [Hz]
7cc'	3140 st	3100 st 3065 st	1170 sst		30.59 (s)	
7ca"	3450 sst	3010 m	575 m-sst		53.64 (s)	
8a'	3165 s	3100 st 3060 m	1180 sst		53.02 (s)	
8b'	3420 st	3100 st 3050 m 3030 s	1175 sst		47.75 (s)	
8c'	3320 st	3110 st 3055 m	1175 sst		27.54 (s)	

a) ν(OH) + $\nu(C_{aromat.}-H)$

Form einer breiten Bande. Die Schwingungsspektren zeigen zusätzlich eine relativ breite Absorption zwischen 2700 und 2800 cm^{-1}, welche darauf schließen läßt, daß eines der Stickstoffatome in den Heteroaromaten für eine Wasserstoffbrücke zum Proton der OH-Gruppe zur Verfügung steht. Die größere Elektronegativität der P=O-Gruppierung mag der Grund für die Abwesenheit solcher Wasserstoffbrücken zwischen OH-Protonen und den Stickstoffatomen in den Oxoverbindungen sein.

Zum Vergleich sind die IR-Spektren von 6bc' (typischer Oxo-Vertreter), 6ba" (typischer Thiovertreter) und dasjenige von 6aa' in Abb. 1 - 3 vergleichend einander gegenübergestellt.

Die P=O-Valenzschwingungen in den Spektren von 6-8 erscheinen als scharfe, intensive Banden zwischen 1150 - 1250 cm^{-1}. Auch hier dokumentiert sich die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den P=O- und OH-Molekülfragmenten, wobei in diesem Falle allerdings eine Interpretation nicht einfach ist, da die Lage der P=O-Bande noch von vielen anderen Faktoren beeinflußt wird. So absorbiert ν(P=O) von 6aa' bei höherer Frequenz im Vergleich zu anderen vergleichbaren Spezies. Allerdings muß man dabei erwähnen, daß die alkoxy- oder aryloxy-substituierten Phosphorylgruppen in den Spektren von 6ad', 6ae' und 7ae' generell kurzwellig verschoben sind. In diesen Fällen zeigt das IR-Spektrum auch eine zusätzliche intensive Bande um 1000 cm^{-1}, entsprechend ν_{as}(P-O-C).

Vergleicht man die Absorptionen der P=O-Valenzschwingungen in den Spektren der Verbindungen 6-8, die sich nur in der Art des stickstoffhaltigen Heterocyclus unterscheiden, so findet man einen unerklärlichen Unterschied. Im allgemeinen ist ν(P=O)

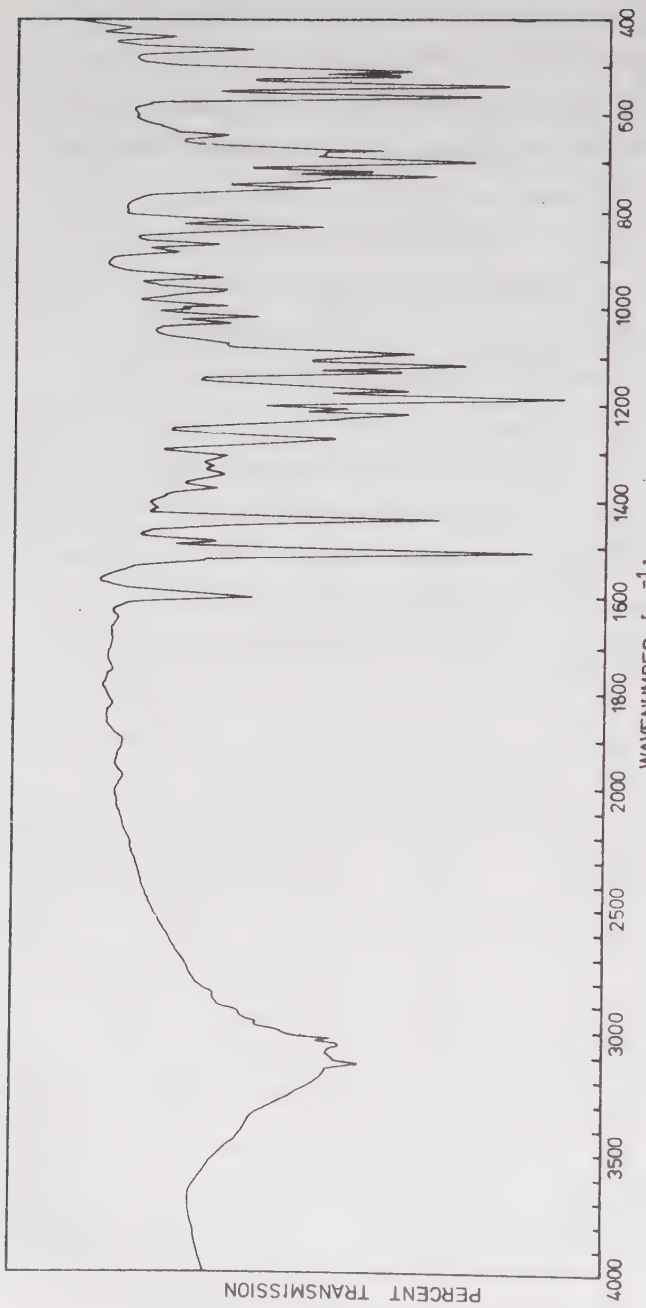


Abb. 1. IR-Spektrum (fest/KBr) von 6bc' im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1}

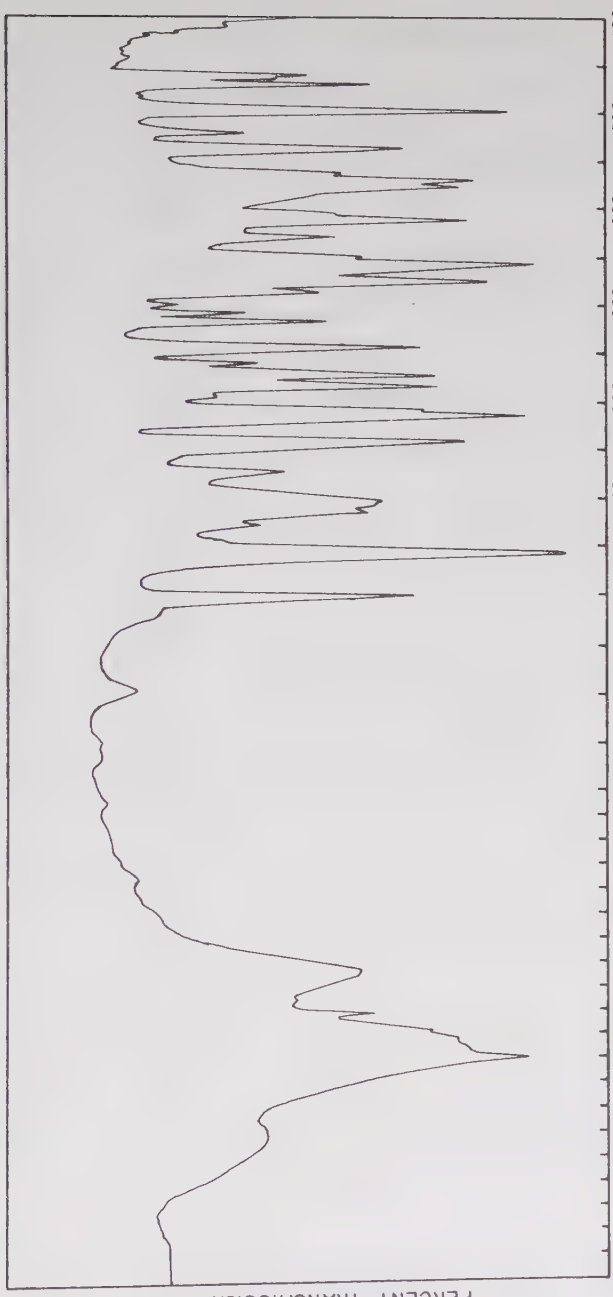


Abb. 2. IR-Spektrum (fest/KBr) von 6ba" im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1}

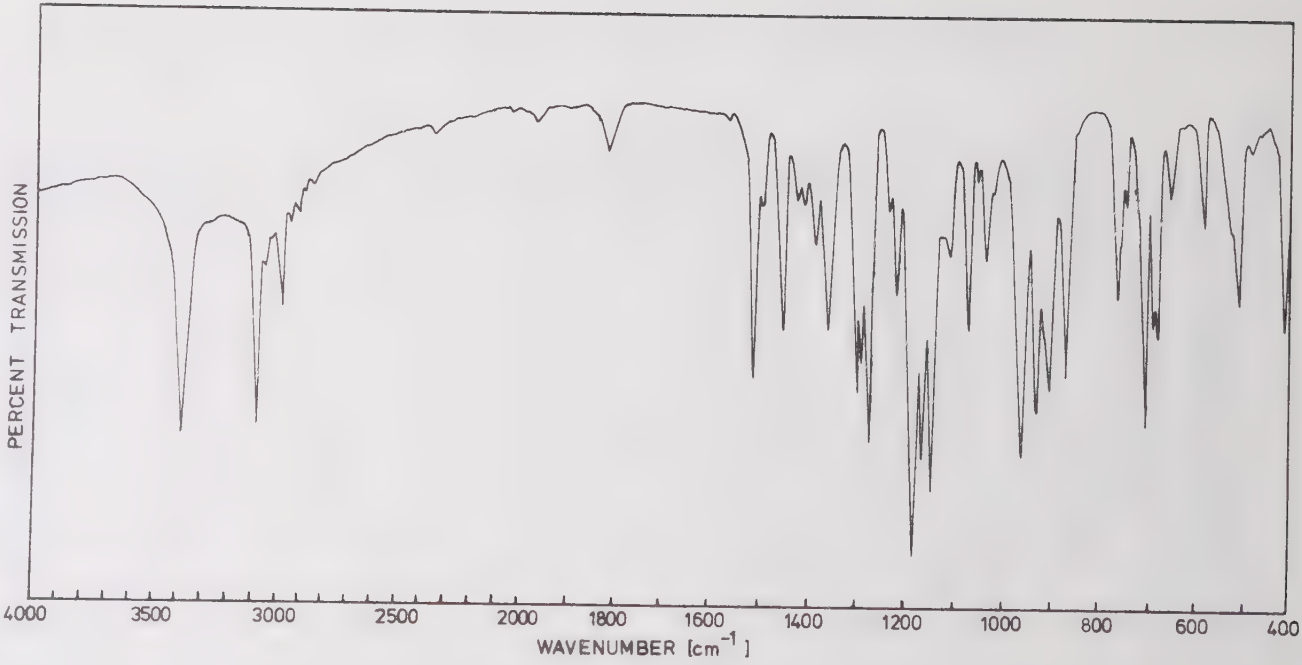


Abb. 3. IR-Spektrum (fest/KBr) von 6aa' im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1}

bei den Imidazolvertretern 7 gegenüber den Triazolanalogen 6,8 nach niedrigerer Energie verschoben. In ähnlicher Weise beeinflussen die Substituenten in 4-Stellung am Phenylring in 6ba'-c', 6ba", 6ca'-c', 6ca", 7ba', 7bc', 7ba", 7cc', 7ca" die Lage der P=O-Absorption (vgl. Tab. 2).

Bei 6aa", 6ba", 6ca", 7ba" und 7ca" kann ν(P=S) in den IR-Spektren zwischen 575 und 600 cm^{-1} als eine scharfe, intensive Bande zugeordnet werden. Wie auch schon bei den Oxovertretern erwähnt, erscheint ν(P=S) in den imidazolsubstituierten Verbindungen 7ba", 7ca" bei niedrigeren Wellenzahlen.

2.2. ^{1}H-NMR-Spektren

Die verschiedenen Protonen der phosphorylierten Ethanole 6-8 geben Anlaß zu vier charakteristischen Signalgruppen in den ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 3). Solche an den Phenyl- und Stickstoffaromaten führen zu Multipletts bei δ = 7.2 - 8.5 ppm, wobei im Gegensatz zu den Spektren der Ausgangsverbindungen 2a-d, 3a-c, 4 keine Unterscheidung mehr zwischen diesen beiden Spezies möglich ist. Bei δ = 5.3 - 6.2 ppm erscheint das Signal der OH-Protonen. Gegenüber den Triazolverbindungen 6,8 ist diese Absorption im Falle von 7 nach tieferem Feld verschoben. Möglicherweise hängt die Lage von der Art der Wasserstoffbrükkenbindung und der unterschiedlichen induktiven Wirkung der Heteroaromaten ab. Auffallend ist, daß man bei den Alkoholen 6,8 stets und bei 7 nur teilweise eine Wechselwirkung des OH-Protons mit ^{31}P feststellt, sofern das daraus resultierende Dublett (vgl. Abb. 4) nicht von den anderen Signalen überdeckt

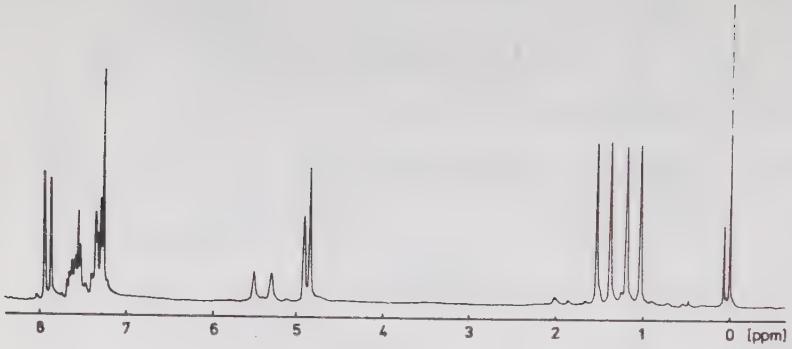


Abb. 4. ^{1}H-NMR-Spektrum von 6aa' (in $CDCl_3$)

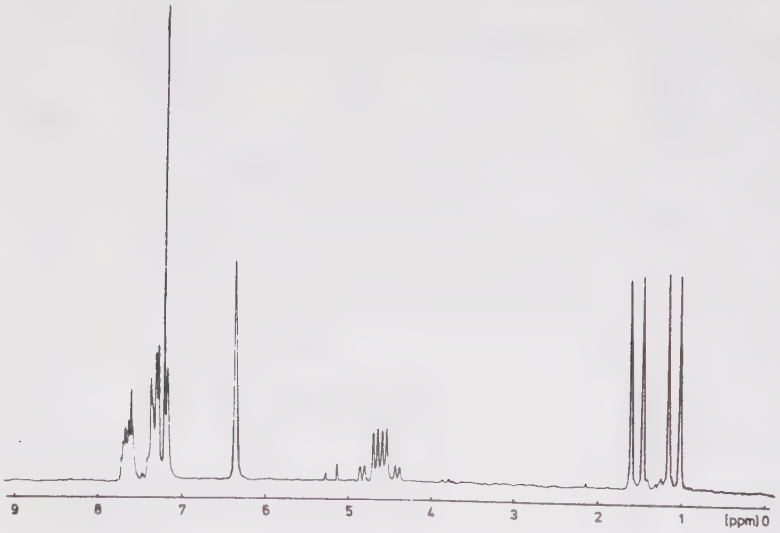


Abb. 5. ^{1}H-NMR-Spektrum von 7aa' (in $CDCl_3$)

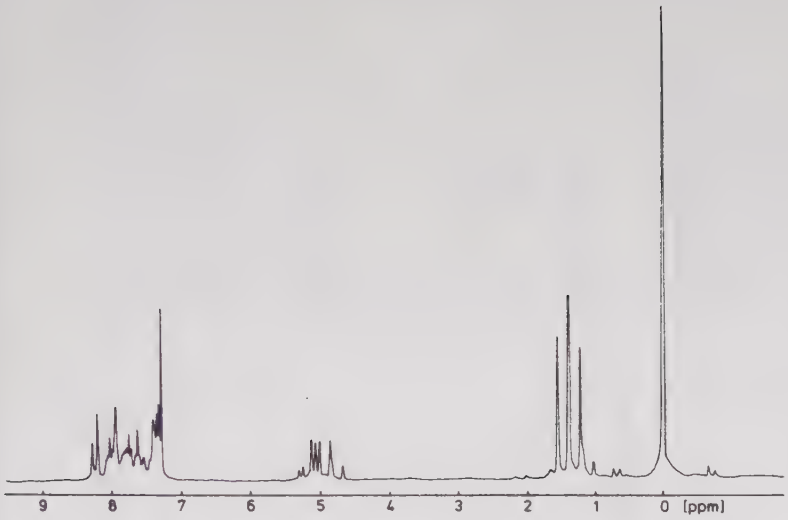
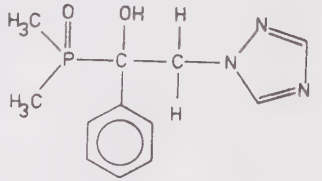
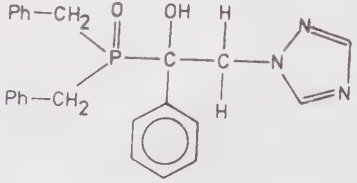


Abb. 6. ^{1}H-NMR-Spektrum von 6aa" (in $CDCl_3$)

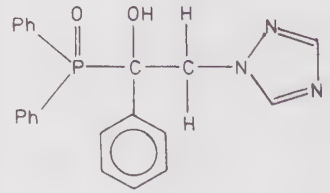
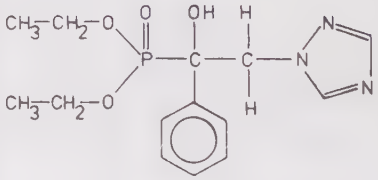
wird. Die Spektren der imidazolhaltigen Ethanole 7aa', 7ac', 7bc' und 7cc' zeigen nur ein Singulett für das OH-Proton (vgl. Abb. 5).

Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen 2a-c, 3a-c beobachtet man bezüglich der Methylenprotonen am heterocyclensubstituierten C-Atom von 6,7 eine Verschiebung der Signale nach höherem Feld. Das Aufspaltungsmuster entspricht dem AB-Teil eines ABX-Spektrums, da die Anwesenheit des optisch aktiven C-Atoms in 6,7 die geminalen Protonen der CH_2-Gruppe in Diastereotope mit unterschiedlicher Umgebung überführt. Das daraus resultierende AB-Spektrum wird durch zusätzliche Kopplung mit ^{31}P aufgespalten (vgl. Abb. 5). Erstaunlicherweise und im Gegensatz zu obigen Feststellungen führen die geminalen

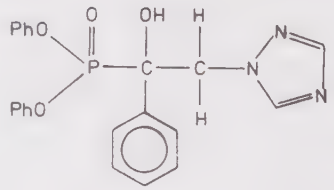
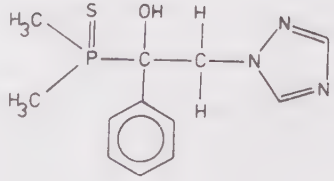
Tab. 3. ^{1}H-NMR- ($CDCl_3$) Spektren der imidazol- und 1,2,4-triazolhaltigen Organophosphorverbindungen 6-8

Verbindung	δ [ppm]		Kopplungskonstante J [Hz]
 6aa'	7.96 - 7.26	(m, Ph, Triazol-H)	
	5.44	(d, OH)	$^3J_{PH}$ = 16.85
	4.92	(d, NCH_2)	$^3J_{PH}$ = 5.27
	1.46	(d, $C\underline{H}_3PCH_3$)	$^2J_{PH}$ = 12.70
	1.12	(d, $CH_3PC\underline{H}_3$)	$^2J_{PH}$ = 12.70
 6ab'	7.74 - 7.15	(m, Ph, Triazol-H)	
	5.34	(d, OH)	$^3J_{PH}$ = 23
	4.75	($NC\underline{H}H$)	$^2J_{HH}$ = 14.5; $^3J_{PH}$ = 3.5
	4.01	($NCH\underline{H}$)	$^2J_{HH}$ = 14.5; $^3J_{PH}$ = 2.0
	3.57 - 2.17	(m, $PhCH_2P$)	

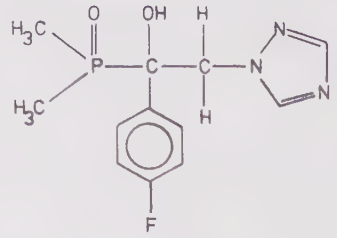
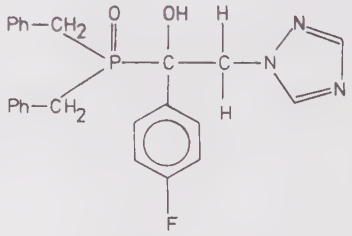
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 6ac'	8.17 - 7.14 (m, Ph, Triazol-H) 4.87 (d, NCH_2)	$^3J_{PH}$ = 6.58
 6ad'	8.09 - 7.28 (m, Ph, Triazol-H) 4.9 - 4.63 (m, NCH_2) 4.11 - 3.4 (m, $POCH_2CH_3$) 1.2 (t, $CH_3CH_2OPOCH_2CH_3$) 1.06 (t, $CH_3CH_2OPOCH_2CH_3$)	$^3J_{HH}$ = 7.07 $^3J_{HH}$ = 7.07

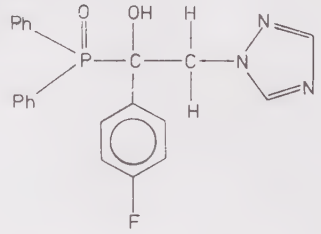
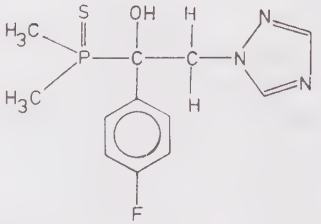
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
	8.10 - 7.00 (m, Ph, Triazol-H)	
	5.14 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.5; $^3J_{PH}$ = 3.76
	4.80 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.5; $^3J_{PH}$ = 16.5
6ae'		
	8.24 - 7.28 (m, Ph, Triazol-H)	
	5.15 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.5; $^3J_{PH}$ = 4.5
	4.86 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.5; $^3J_{PH}$ = 12.08
	1.46 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 12.89
6aa''	1.29 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 13.1

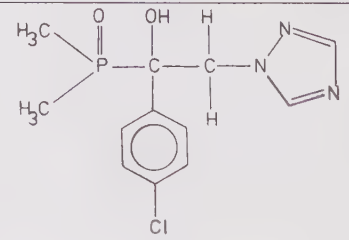
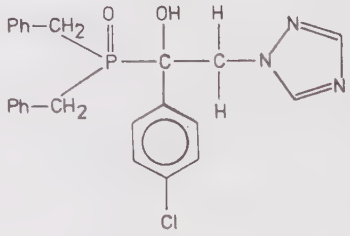
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 6ba'	8.02 - 7.02 (m, Ph, Triazol-H) 4.89 (d, NCH_2) 1.46 (d, $C\underline{H}_3PCH_3$) 1.13 (d, $CH_3PC\underline{H}_3$)	 $^3J_{PH}$ = 5.36 $^2J_{PH}$ = 12.68 $^2J_{PH}$ = 13.17
 6bb'	7.77 - 6.81 (m, Ph, Triazol-H) 4.69 (NC$\underline{H}H$) 4.00 (NCH$\underline{H}$) 3.35 - 2.74 (m, $PhC\underline{H}_2P$)	 $^2J_{HH}$ = 14.50; $^3J_{PH}$ = 3.6 $^2J_{HH}$ = 14.50; $^3J_{PH}$ = 1.8

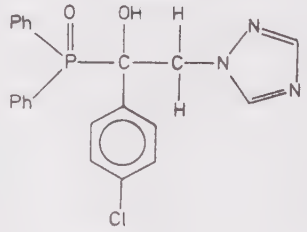
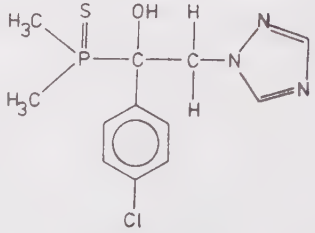
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
	8.17 - 6.75 (m, Ph, Triazol-H)	
	5.7 (d, OH)	$^3J_{PH}$ = 13.00
	4.83 (d, NCH_2)	$^3J_{PH}$ = 6.34
6bc'		
	8.18 - 7.04 (m, Ph, Triazol-H)	
	5.14 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.23; $^3J_{PH}$ = 4.15
	4.82 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.23; $^3J_{PH}$ = 12.62
	1.46 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 12.62
	1.28 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 12.89
6ba"		

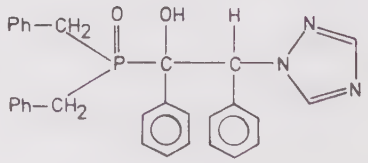
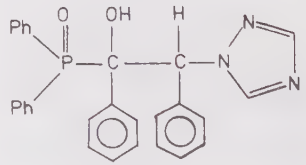
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 6ca'	8.09 - 7.28 (m, Ph, Triazol-H)	
	4.88 (d, NCH_2)	$^3J_{PH}$ = 5.61
	1.46 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 12.68
	1.13 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 12.92
 6cb'	7.81 - 7.05 (m, Ph, Triazol-H)	
	4.68 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.50; $^3J_{PH}$ = 3.49
	4.01 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.50; $^3J_{PH}$ = 2.14
	3.61 - 2.16 (m, $PhCH_2P$)	

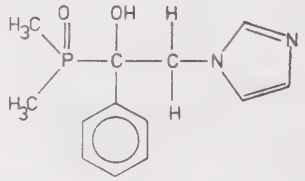
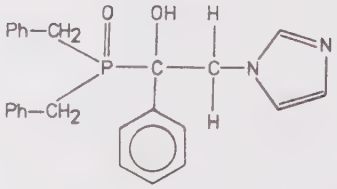
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
	7.93 - 7.08 (m, Ph, Triazol-H)	
	5.65 (s, OH)	
	4.83 (d, NCH_2)	$^3J_{PH}$ = 6.35
6cc'		
	8.20 - 7.25 (m, Ph, Triazol-H)	
	5.12 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 13.96; $^3J_{PH}$ = 4.56
	4.82 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 13.96; $^3J_{PH}$ = 12.35
	1.46 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 12.62
	1.29 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 13.16
6ca''		

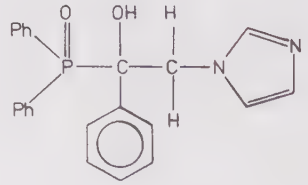
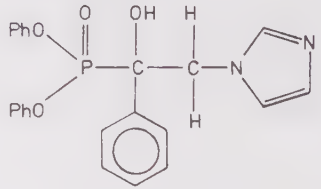
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 6db'	8.49 - 7.00 (m, Ph, Triazol-H) 6.67 (d, NCHC) 3.07 - 2.80 (m, $PhC\underline{H}_2P$)	$^3J_{PH}$ = 3.75
 6dc'	8.99 - 7.04 (m, Ph, Triazol-H) 6.62 (d, NCHC)	$^3J_{PH}$ = 4.0

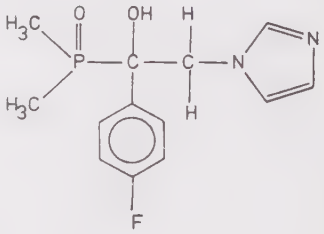
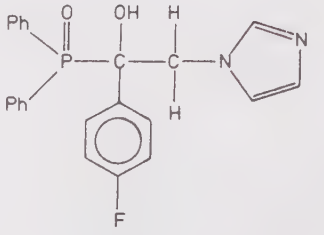
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 7aa'	7.73 - 7.20 (m, Ph, Imidazol-H)	
	6.37 (s, OH)	
	4.72 (NCH<u>H</u>)	$^2J_{HH}$ = 14.37; $^3J_{PH}$ = 4.98
	4.50 (NCH<u>H</u>)	$^2J_{HH}$ = 14.37; $^3J_{PH}$ = 4.69
	1.51 (d, C<u>H</u>$_3$PCH$_3$)	$^2J_{PH}$ = 12.61
	1.07 (d, CH$_3$PC<u>H</u>$_3$)	$^2J_{PH}$ = 12.61
 7ab'	7.71 - 6.84 (m, Ph, Imidazol-H)	
	6.04 (d, OH)	$^3J_{PH}$ = 11.0
	4.57 - 2.15 (m, NCH$_2$, PhC<u>H</u>$_2$P)	

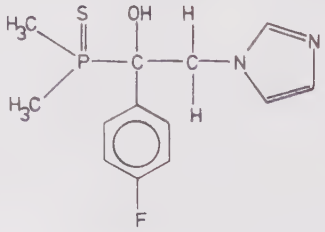
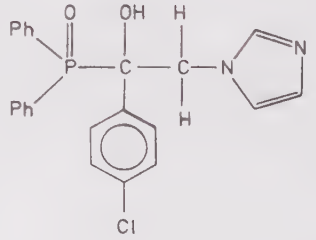
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 7ac'	8.41 - 6.87 (m, Ph, Imidazol-H) 6.13 (s, OH) 4.94 (NCHH) 4.31 (NCHH)	 $^2J_{HH}$ = 14.50; $^3J_{PH}$ = 2.0 $^2J_{HH}$ = 14.50; $^3J_{PH}$ = 6.25
 7ae'	8.20 - 7.00 (m, Ph, Imidazol-H) 6.24 (s, OH) 4.85 - 4.35 (m, NCH_2)	

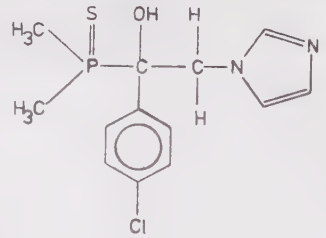
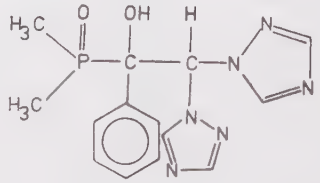
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 7ba'	7.82 - 6.97 (m, Ph, Imidazol-H) 6.49 (d, OH) 4.9 - 4.43 (m, NCH_2) 1.57 (d, $C\underline{H}_3PCH_3$) 1.12 (d, $CH_3PC\underline{H}_3$)	 $^3J_{PH}$ = 5.64 $^2J_{PH}$ = 12.62 $^2J_{PH}$ = 12.62
 7bc'	8.37 - 6.78 (m, Ph, Imidazol-H) 6.24 (s, OH) 4.88 (NC$\underline{H}$H) 4.38 (NCH$\underline{H}$)	 $^2J_{HH}$ = 14.5; $^3J_{PH}$ = 3.22 $^2J_{HH}$ = 14.5; $^3J_{PH}$ = 5.64

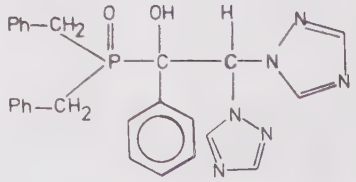
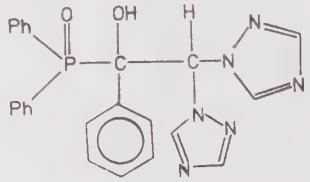
Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 7ba''	7.92 - 6.98 (m, Ph, Imidazol-H)	
	6.36 (d, OH)	$^3J_{PH}$ = 12.93
	4.88 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.61; $^3J_{PH}$ = 5.06
	4.52 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.61; $^3J_{PH}$ = 5.62
	1.76 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 12.64
	1.34 (d, CH_3PCH_3)	$^2J_{PH}$ = 12.64
 7cc'	8.30 - 7.12 (m, Ph, Imidazol-H)	
	6.14 (s, OH)	
	4.88 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.50; $^3J_{PH}$ = 3.0
	4.35 (NCHH)	$^2J_{HH}$ = 14.50; $^3J_{PH}$ = 5.8

Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]		Kopplungskonstante J [Hz]
 7ca''	7.89 - 7.25	(m, Ph, Imidazol-H)	
	6.36	(d, OH)	$^3J_{PH}$ = 7.59
	4.89	(NC<u>H</u>H)	$^2J_{HH}$ = 14.61; $^3J_{PH}$ = 3.37
	4.5	(NCH<u>H</u>)	$^2J_{HH}$ = 14.61; $^3J_{PH}$ = 5.9
	1.77	(d, C<u>H</u>$_3$PCH$_3$)	$^2J_{PH}$ = 12.64
	1.38	(d, CH$_3$PC<u>H</u>$_3$)	$^2J_{PH}$ = 12.64
 8a'	8.41 - 7.26	(m, Ph, NCHC, Triazol-H)	
	6.13	(d, OH)	$^3J_{PH}$ = 9.75
	1.03	(d, C<u>H</u>$_3$PCH$_3$)	$^2J_{PH}$ = 7.07
	0.87	(d, CH$_3$PC<u>H</u>$_3$)	$^2J_{PH}$ = 7.56

Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung	δ [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]
 8b'	8.85 - 6.11 (m, Ph, NCHC, Triazol-H) 3.1 - 2.16 (m, $PC\underline{H}_2Ph$)	
 8c'	8.59 - 7.05 (m, Ph, NCHC, Triazol-H) 6.62 (d, OH)	$^3J_{PH}$ = 5.5

Protonen der triazolhaltigen Verbindungen 6aa', 6ac', 6ba', 6ca', 6ca', 6cc' trotz Anwesenheit eines Asymmetriezentrums nur zu einem Singulett, das durch Wechselwirkung mit dem ^{31}P-Kern der Phosphorylgruppe in ein Dublett übergeht (vgl. Abb. 4). Dieser Unterschied wird nur bei Verbindungen beobachtet, die eine $(CH_3)_2P(O)$- oder $Ph_2P(O)$-Gruppierung und Triazol enthalten. Substitution des Sauerstoffs in der Phosphorylgruppe durch Schwefel oder der Organylreste am Phosphor durch andere Reste mit Ausnahme von R = CH_3, C_6H_5 gibt die erwartete ABX-Aufspaltung (vgl. Abb. 4 und 6).

Für das aliphatische C-H-Proton tritt in den ^1H-NMR-Spektren von 6db', 6dc', 8a'-c' kein Signal im Erwartungsbereich auf. In den Edukten 2d,4 wird dieses Proton von dem Multiplett der Aromaten überdeckt. Aufgrund der Beobachtung, daß die Absorptionen der Methylenprotonen von 6,7 nach der Addition des Phosphanoxids an 2a-c, 3a-c nach höherem Feld verschoben sind, erwartet man eine vergleichbare Änderung für das aliphatische C-H-Proton beim Übergang von 2d,4 zu 6db', 6dc', 8a'-c'. Dieser Idee folgend, könnte man das bei δ = 6.6 ppm auftretende Dublett in den ^1H-NMR-Spektren von 6db', 6dc', 8a'-c' dem fraglichen C-H-Proton zuordnen. Der große Unterschied in den chemischen Verschiebungen zwischen beiden Protonensorten beruht sicher auf der Anisotropie des zusätzlich anwesenden Phenylrestes in 6db', 6dc', 8a'-c'.

Aufgrund der Substituenten der Phosphorylgruppe enthalten die ^1H-NMR-Spektren je nach der Lage der Signale charakteristische Aufspaltungsmuster. Die $(CH_3)_2P(O)$-haltigen Verbindungen 6aa', 6aa", 6ba', 6ba", 6ca', 6ca", 7aa', 7ba', 7ba",

7ca", 8a lassen wegen der Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen, die, wie schon oben erwähnt durch den benachbarten asymmetrischen Kohlenstoff hervorgerufen wird, zwei Signale erkennen, welche durch zusätzliche Kopplung mit ^{31}P in Dubletts aufspalten (vgl. Abb. 4). Bei 6aa" und 6ca" erscheint jedoch nur ein Pseudotriplett, da die beiden mittleren Signale zusammenfallen (vgl. Abb. 5). In der ethoxyhaltigen Verbindung 6ad' zeigt jede Ethylgruppe infolge des Asymmetriezentrums im Molekül wieder das Aufspaltungsmuster eines A_3XY-Systems bzw. unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem Phosphor ein A_3MNX-Spektrum, welches nach Regeln 1. Ordnung nicht mehr auszuwerten ist.

In den ^1H-NMR-Spektren der benzylsubstituierten Phosphorylgruppen in 6ab', 6bb', 6cb', 6db', 7ab', 8b' für die Methylenprotonen ein komplexes Linienmuster auf, da die beiden $C_6H_5CH_2$-Reste und die jeweiligen geminalen Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen Diastereotope darstellen. Daraus resultieren vier verschiedene Protonen, die durch zusätzliche Kopplung untereinander und mit Phosphor zwei ineinanderliegende AB-Teile eines ABX-Aufspaltungsmusters ergeben. Auch hier führt die Auswertung nach Regeln 1. Ordnung zu falschen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Anhand eines Beispiels (6cb') wurde mit Hilfe von Rechenregeln[67,68] und einem Iterationsprogramm[69] eine Lösung gefunden, wobei von den vier Möglichkeiten die anhand von vergleichbaren Daten wahrscheinlichste ausgewählt, und zum Vergleich mit dem Linienmuster der Methylgruppe am Heterocyclus simuliert und geplottet wurde (vgl. Abb. 7 und Tab. 4).

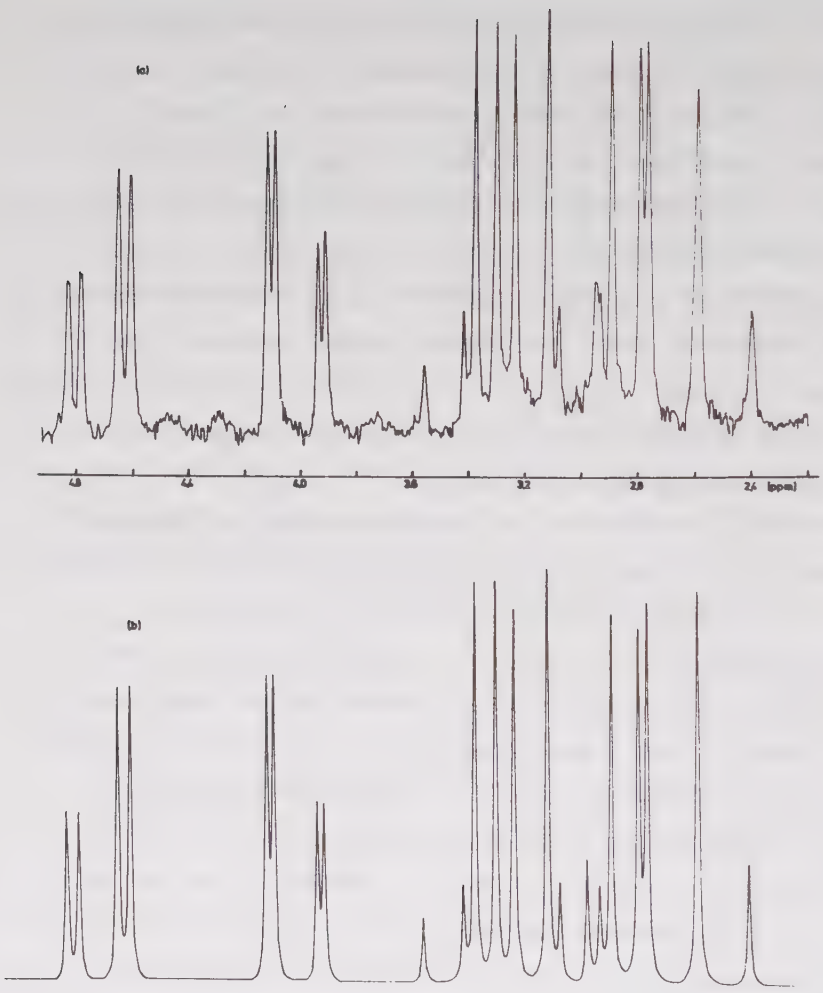
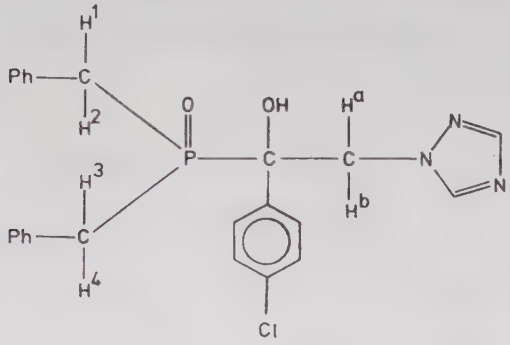


Abb. 7. Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 6cb' [(a) gemessen, (b) computer-simuliert].

Tab. 4. Berechnetes ^{1}H-NMR-Spektrum von 6cb'



ABX

δ [ppm]: H^a = 4.69	J [Hz]: H^aP = 3.52	H^aH^b = 14.51
H^b = 4.01	H^bP = 2.13	
H^1 = 3.34	H^1P = 10.68	H^1H^2 = 14.64
H^2 = 3.13	H^2P = 15.38	
H^3 = 2.89	H^3P = 7.19	H^3H^4 = 14.51
H^4 = 2.59	H^4P = 14.57	

2.3. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren

In den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von 6-8 erscheint die Phosphorylgruppe jeweils als Singulett, wobei dessen Lage hauptsächlich durch die direkt an den Phosphor gebundenen Substituenten bestimmt wird (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. Einfluß der direkt an den Phosphor gebundenen Reste $R_2P(O)$ auf die chemische Verschiebung δ [ppm] in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von 6-8

Verbindung	Substituent am Phosphor	δ [ppm]
6aa', 6aa", 6ba', 6ba", 6ca', 6ca", 7aa', 7ba', 7ba", 7ca", 8a'	CH_3	52.11 - 54.12
6ab', 6bb', 6cb', 6db' 7ab', 8b'	$C_6H_5CH_2$	47.69 - 49.23
6ac', 6bc', 6cc', 6dc' 7ac', 7bc', 7cc', 8c'	C_6H_5	27.54 - 30.78
6ad'	C_2H_5O	19.21
6ae', 7ae'	C_6H_5O	12.24 - 13.36

Der Einfluß des Heterocyclus ist jedoch gering. Er zeigt aber, wie in Tab. 6 dokumentiert, eine einheitliche Tendenz, wobei man feststellen kann, daß das ^{31}P-Signal der Phosphorylgruppe der imidazolhaltigen Alkohole im Vergleich zu den entsprechenden Triazolanalogen 6,8 immer bei tieferem Feld auftaucht.

Tab. 6. Einfluß der stickstoffhaltigen Heterocyclen auf die chemischen Verschiebungen δ [ppm] in den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von 6-8

Substituent am Phosphor	6,8	7
CH_3	52.1 - 53.2	53.4 - 54.1
$C_6H_5CH_2$	47.7 - 48.4	49.2
C_6H_5	27.5 - 28.9	30.5 - 30.8
C_6H_5O	12.2	13.4

Die chlor- oder fluorsubstituierten Vertreter 6ba'-c', 6ba", 6ca'-c', 6ca", 7ba', 7bc', 7ba", 7cc', 7ca" zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den halogenfreien in bezug auf die chemische Verschiebung des ^{31}P-Kerns der Phosphorylgruppe. Allerdings stellt man bei 6bb', 6bc', 6ba", 7ba', 7ba" eine long-range-Kopplung über sechs Bindungen hinweg zwischen ^{19}F und ^{31}P fest, die in der Größenordnung von $^{6}J_{PF}$ = 3 - 4.5 Hz liegt (vgl. Tab. 2).

III. VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON VERBINDUNGEN MIT EINER PHOSPHORYLGRUPPE UND EINEM STICKSTOFFHALTIGEN HETEROAROMATEN AM α-C-ATOM EINES KETONS

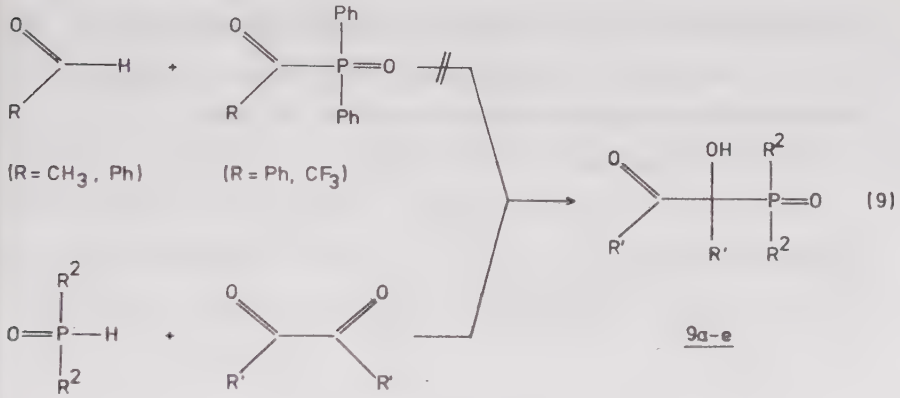
1. Präparative Ergebnisse

Nachdem einige bekannte kommerzielle, hochaktive Pestizide[42] je einen N-Heterocyclus und elektronegativen Substituenten in der direkten Nachbarschaft einer Keto-Gruppe enthalten, liegt es nahe anzunehmen, daß Substanzen mit einer Phosphorylgruppe und Imidazol oder Triazol am α-C-Atom einer Carbonyl-Verbindung ebenfalls hohe biologische Aktivität besitzen sollten.

Um die Voraussetzungen für die Darstellung dieser bisher unbekannten Spezies zu schaffen, war es notwendig, Verbindungen mit einer $P(O)R_2$- oder N-heterocyclischen Gruppierung und einem Halogenatom am gleichen C-Atom zu synthetisieren, um in einem weiteren Schritt eine nucleophile Substitution durchführen zu können. Eine Möglichkeit bot sich in der α-Bromierung oder -iodierung der Hydroxygruppe in den substituierten Methanolderivaten 9a,b,c,e an.

Zur Herstellung von 9a-e wurde zunächst versucht, die bei vielen Acyl- und Aroylphosphanoxiden bekannte nucleophile Addition[70-82] auf Aldehyde zu übertragen. Obwohl hoch reaktive Vertreter wie Trifluoracetylphosphanoxid[83], Benzoylphosphanoxid[84-86] und Acetaldehyd oder Benzaldehyd eingesetzt wurden, ließen sich keine Anzeichen für eine Umsetzung erkennen. Alternativ gelang indessen der Zugang zu den ge-

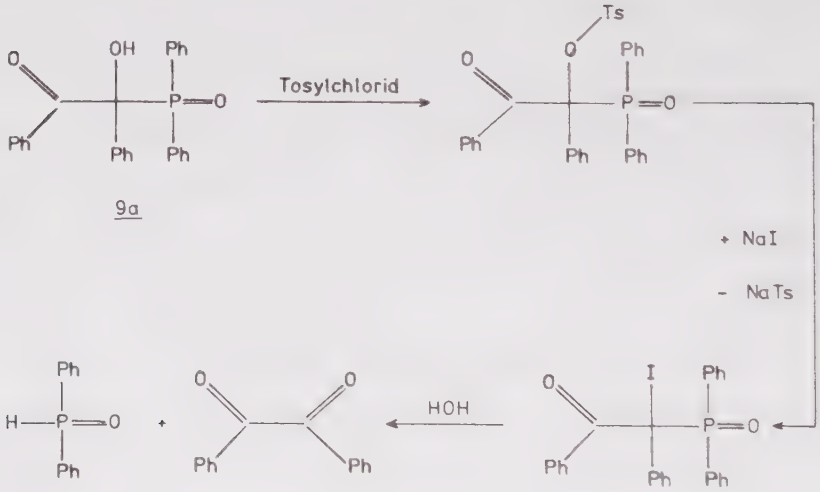
wünschten Alkoholen 9a-e durch Addition eines sekundären Phosphanoxids an eine Carbonylgruppe von Diketonen. So reagiert Benzil mit Dimethyl- oder Diphenylphosphanoxid schon bei Raumtemperatur in Ether als Lösungsmittel nahezu quantitativ. Ähnliche Ergebnisse wurden für Diacetyl und Furil gefunden. 9d und 9e sind zwar in der Literatur schon beschrieben[87], jedoch ist der in dieser Arbeit eingeschlagene Weg einfacher und führt zu größeren Ausbeuten.



R' \ R²	C_6H_5	CH_3	
C_6H_5	a	b	c
CH_3	d	e	

Um zu prüfen ob eine Halogenierung der OH-Gruppe in den Verbindungen 9a-e gelingt, wurde 9a mit LiBr und $ClSi(CH_3)_3$

nach einer vor kurzem von Olah[88] beschriebenen Methode behandelt. Jedoch führten weder diese Reaktion, noch andere konventionelle Routen zum Erfolg. Auch der Versuch 9a zu iodieren, indem sein Tosylat mit NaI behandelt wurde, schlug fehl, da das iodhaltige Derivat von 9a für eine Isolierung zu instabil ist. Die Umsetzung von 9a mit Tosylchlorid in Pyridin liefert bei 0 °C ein gelbes, kristallines Tosylat. Bei der Einwirkung von NaI auf diese Verbindung färbt sich die Lösung braun, wobei ein farbloser Niederschlag von Natrium-Tosylat entsteht. Beim Versuch das Iodderivat von 9a abzufangen, entsteht eine gelbliche Verbindung, die sich als reines Benzil identifizieren läßt. Dies ist ein Indiz dafür, daß hier eine Reaktion nach folgendem Schema abläuft.



(10)

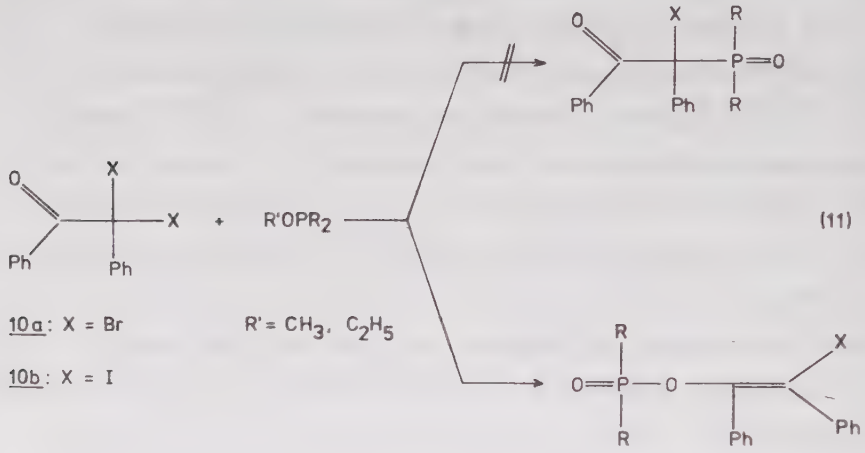
Außerdem wurde versucht die C-H-Bindung des zu 9a isomeren Phosphinats $PhC(O)CH(Ph)OP(O)(Ph_2)$ zu bromieren. Dieses Iso-

mere von 9a erhält man durch Umsetzung von Benzoin mit $ClPPh_2$ in THF unter Verwendung von Et_3N als Katalysator und anschließender Oxidation. Trotz der erwarteten größeren Acidität des Protons in PhC(O)CH(Ph)OP(O)(Ph_2) gelang kein Bromeinbau.

Als weitere prinzipielle Darstellungsmöglichkeit kommt sukzessive Substitution der Halogenatome in Dibromdesoxybenzoin[89,90] (10a) oder Dibrommethylphenylketon (1e)[91] durch eine Phosphorylgruppe und einen Heterocyclus in Frage. Es ist zwar bekannt, daß sich α-halogenierte Ketone mit Alkylphosphiten in den meisten Fällen nach Perkow[92-97] zu Vinylphosphaten umsetzen, je nach Art des halogenierten Ketons und den äußeren Bedingungen wie Temperatur und Lösungsmittel entsteht aber auch eine Mischung aus keto- und enolphosphorylierten Produkten[98-101] oder nur der ketophosphorylierte Vertreter (Michaelis-Arbusov-Reaktion)[102,103]. Dies konnte durch eigene Untersuchungen bestätigt werden, wonach Chlorbenzoin (1d) und Diphenylmethoxyphosphan stets zum oben beschriebenen Produktgemisch führen. Aufgrund dieser Beobachtung und der Tatsache, daß eine C-Br-Bindung reaktiver ist als eine C-Cl-Verknüpfung, bestand die Hoffnung, daß bei Dibromdesoxybenzoin (10a), entsprechend einer Michaelis-Arbusov-Reaktion, als Hauptprodukt die ketophosphorylierte Verbindung entstehen würde. Stattdessen wurde mit mehreren Phosphorsäureestern bei verschiedenen Bedingungen immer nur das Perkow-Produkt erhalten.

Zum selben Ergebnis gelangt man bei der Einwirkung von Dioddesoxybenzoin (10b) auf Alkylphosphite. Auch hier fällt im Gegensatz zur Umsetzung von α-Iodaceton mit R_2POR', die nach Michaelis-Arbusov verläuft[94,104,105], stets nur das uner-

wünschte Perkow-Produkt an. Da aber die gemäß dem folgenden Schema erhaltenen Verbindungen 11a-d in der Literatur noch nicht beschrieben sind, werden ihre Synthese und spektroskopischen Daten diskutiert.



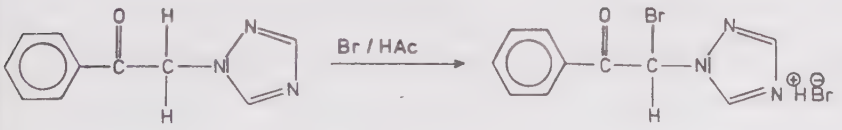
X \ R	C_6H_5	CH_3O	C_2H_5O
Br	a	b	c
I	d		

Im Rahmen eines weiteren Versuches Verbindungen zu gewinnen, welche einen N-Heterocyclus und eine Phosphorylgruppe am gleichen α-C-Atom einer Keto-Gruppe enthalten, lag der Gedanke nahe, ein Proton der Methylengruppe in 2a-c oder 3a-c durch Brom zu ersetzen mit nachfolgender Substitution durch einen $P(O)R_2$-Rest. Zur Halogenierung wurden die von der analogen

Reaktion mit Methylphenylketon[91] bekannten Bedingungen für den Zugang zu 2a benutzt. Bei höherer Temperatur verschwindet die Farbe des Broms allmählich, entstehendes HBr addiert sich an ein N-Atom des Heterocyclus zum Salz 12.

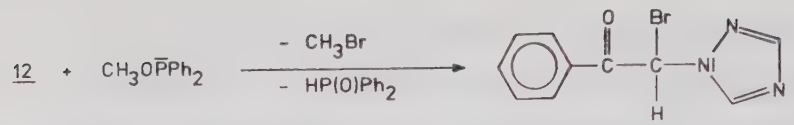
Um den Bromwasserstoff in 12 zu entfernen, wurde die Verbindung in Wasser gelöst und die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat versetzt. Zwar blieb eine CO_2-Entwicklung aus, doch erwies sich der dabei anfallende Niederschlag nach der Extraktion mit $CHCl_3$ als Ausgangsverbindung 2a. Es ist anzunehmen, daß die reaktive α-C-Br-Bindung während der Reaktion durch $NaHCO_3$ hydrolysiert wird.

Obwohl die Unlöslichkeit der Bromverbindung 12 in organischen Solventien der Einführung einer Phosphorylgruppe im Wege stand, wurde versucht, durch Behandeln des HBr-Addukts 12 mit Diphenylmethoxyphosphan im Überschuß in THF eine solche Substitution zu erzwingen. Ph_2POCH_3 wurde im doppelten Überschuß eingesetzt, da nicht auszuschließen war, daß das Phosphinit mit HBr von 12 in ähnlicher Weise reagieren würde[106]. Bei der Isolierung der in ihrer Zusammensetzung noch unbekannten Verbindung fand man, daß das Brom in 12 anstelle der erwarteten Michaelis-Arbusov-Reaktion eine solche nach Perkow eingeht und zu dem neuartigen 1,2,4-triazolsubstituierten Vinylphosphinat 13 führt.

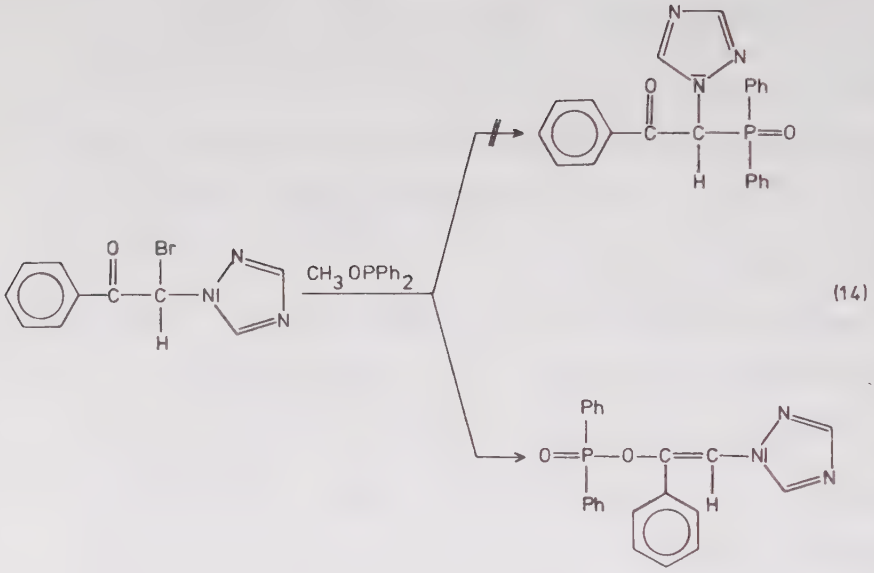


(12)

12



(13)



(14)

13

2. Diskussion der NMR- und IR-Spektren

2.1. Phosphorylierte Alkohole 9a-e

In den IR-Spektren von 9a-e stellen die Absorptionen der O-H-, >C=O- und P=O-Streckschwingungen die zur Charakterisierung dieser Verbindungen wichtigsten Banden dar, sie erscheinen im üblichen Erwartungsbereich (vgl. Tab. 7).

Tab. 7. Charakteristische IR- (fest/KBr), $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR- (in $CHCl_3$) und ^{1}H-NMR- (in $CDCl_3$) Daten der phosphorylierten Alkohole 9a-e

Verbindung	IR [cm^{-1}]			$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	^{1}H-NMR	
	ν(OH)	ν(C=O)	ν(P=O)	δ [ppm]	δ [ppm]	J [Hz]
9a	3000 - 3300 b	1675 sst	1165 sst	33.4 (s)	7.1 - 8.1 (m, Ph) 5.9 (s, OH)	
9b	3100 - 3400 b	1710 sst	1185 sst	28.3 (s)	7.4 - 8.1 (m, Ph) 4.2 (s, OH) 2.5 (s, $CH_3C=O$) 1.66 (d, $C\underline{H}_3COH$)	 $^{3}J_{PH}$ = 14.16
9c	3160 - 3400 b	1665 sst	1180 sst	27.5 (s)	6.6 - 7.8 (m, Ph, C_4H_3O) 5.4 (s, OH)	

Fortsetzung von Tab. 7.

Verbindung	IR [cm^{-1}]			$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR	^{1}H-NMR		
	ν(OH)	ν(>C=O)	ν(P=O)	δ [ppm]	δ [ppm]		J [Hz]
9d	2900 - 3200 b	1670 sst	1175 sst	52.9 (s)	7.0 - 8.0	(m, Ph)	
					1.6	(d, $C\underline{H}_3PCH_3$)	$^{2}J_{PH}$ = 13.18
					1.3	(d, $CH_3PC\underline{H}_3$)	$^{2}J_{PH}$ = 12.94
9e	3050 - 3400 b	1710 sst	1160 sst	51.3 (s)	4.4	(s, OH)	
					2.5	(s, CH_3C=O)	
					1.7	(d, $C\underline{H}_3COH$)	$^{3}J_{PH}$ = 13.4
					1.6	(d, $C\underline{H}_3PCH_3$)	$^{2}J_{PH}$ = 12.9
					1.4	(d, $CH_3PC\underline{H}_3$)	$^{2}J_{PH}$ = 12.7

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 9a und 9c zeigen entsprechend ihrer Struktur nur die Absorptionen der Phenyl- und OH-Protonen. Letztere erscheinen als breites Signal zwischen δ = 4.4 und 5.9 ppm. Bei 9d,e sind die Protonen der beiden direkt an den Phosphor gebundenen Methylgruppen infolge des asymmetrischen C-Atoms nicht äquivalent und ergeben Dubletts. In den Alkoholen 9b und 9e führen die Protonen der beiden Methylgruppen zu unterschiedlicher Aufspaltung. Während die direkt an die Carbonylgruppe geknüpften Methylprotonen im Vergleich zu allen anderen bei tiefstem Feld als Singulett auftreten, spalten die restlichen durch Wechselwirkung mit ^{31}P zu Dubletts auf, wobei die Kopplungskonstante der nicht am Phosphor befindlichen CH_3-Protonen größer ist als diejenige der an Phosphor gebundenen.

In den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von 9a-e ist die Lage des Signals im wesentlichen durch die direkt an den Phosphor geknüpften Substituenten bestimmt (vgl. Tab. 7).

2.2. 2-Halogensubstituierte Vinylphosphinate 11a-d

In den IR-Spektren von 11a-d (vgl. Tab. 8) absorbieren die P=O-Schwingungen bei ca. 1200 und ν_{as}(P-O-C) zwischen 1000 und 1100 cm^{-1}. Im Einklang mit schon bekannten Verbindungen liegt ν(C=C) bei 1650 cm^{-1}.

Nicht sehr aussagekräftig sind die ^{1}H-NMR-Spektren von 11a und 11d, da alle Protonen nur ein Multiplett im Aromatenbereich geben. Dagegen treten bei 11b und 11c zahlreiche Signale für die Methyl- und Ethylgruppen auf (vgl. Tab. 8). Die CH_3-Protonen führen durch Kopplung mit den H-Atomen des benachbarten CH_2-

Tab. 8. Charakteristische IR- [cm^{-1}], $^{31}P\{^1H\}$-NMR- (in $CHCl_3$) und ^1H-NMR- (in $CDCl_3$) Daten der Vinylverbindungen 11a-d

Verbindung	IR [cm^{-1}]			^{31}P-NMR	^1H-NMR		
	ν(C=C)	ν(P=O)	ν_{as}(P-O-C)	δ [ppm]	δ [ppm]		J [Hz]
11a[a]	1640 m	1250 sst	1060 sst	30.7 (s)	6.9 - 7.7	(m, Ph)	
11b[b]	1640 m	1290 sst	1050 sst	-4.4 (s)	7.1 - 7.6	(m, Ph)	
				-4.8 (s)	3.6	(d, $C\underline{H}_3OPOCH_3$)	$^3J_{PH}$ = 11.4
					3.2	(d, $CH_3OPOC\underline{H}_3$)	$^3J_{PH}$ = 11.4
11c[b]	1640 m	1280 sst	1040 sst	-6.8 (s)	7.1 - 7.6	(m, Ph)	
				-7.3 (s)	3.2 - 4.3	(m, $CH_3C\underline{H}_2OP$)	
					1.2	(dt, $C\underline{H}_3CH_2OPOCH_2CH_3$)	$^3J_{HH}$ = 7.0
							$^4J_{PH}$ = 1.2
					0.96	(dt, $CH_3CH_2OPOCH_2C\underline{H}_3$)	$^3J_{HH}$ = 7.0
							$^4J_{PH}$ = 0.97
11d[a]	1625 m	1235 sst	1050 sst	30.7 (s)	6.8 - 8.0	(m, Ph)	

a) fest/KBr; b) Film

Restes zu Pseudotripletts, wobei jedes Signal durch zusätzliche geringe Wechselwirkung mit ^{31}P in Dubletts aufspaltet. Das Multiplett der Methylenprotonen ist nach Regeln 1. Ordnung nicht zu interpretieren.

11a und 11d zeigen in den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren für die Phosphorylgruppe nur ein Singulett bei etwa δ = 30 ppm. Dagegen sind die Spektren von 11b und 11c stets durch zwei nahe beieinanderliegende Signale charakterisiert. Dieser Befund stimmt mit Beobachtungen in den Massenspektren überein, wonach neben dem erwarteten Molekülpeak stets ein sehr intensiver Peak bei der doppelten Massenzahl auftritt, der wahrscheinlich auf ein Dimerisierungsprodukt hinweist (vgl. Tab. 8).

2.3. IR- und Massenspektrum der Bromverbindung 12

Das IR-Spektrum (KBr) von 12 ist demjenigen der Ausgangsverbindung 2a an die Seite zu stellen. Jedoch gestatten das Auftreten einer zusätzlichen Bande, bei der es sich um eine N-H-Valenzschwingung handelt, und die geringfügige Verschiebung von $\nu(\rangle C{=}O)$ eine Unterscheidung der beiden Substanzen. Im Massenspektrum erscheint bei m/e = 266 der Peak mit der größten Massenzahl. Er entspricht dem Molekülpeak ohne das HBr-Fragment. Die Elementaranalyse spricht für die Anwesenheit von zwei Br-Atomen im Molekül, die physikalischen Eigenschaften der Verbindung wie Schmelzpunkt und Löslichkeit widerlegen jedoch ein α,α-Dibromderivat von 2a.

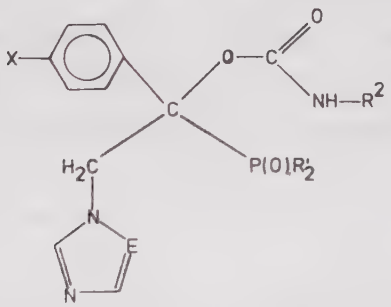
2.4. [1-Phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)vinyl]diphenylphosphinat 13

In Übereinstimmung mit Vinylphosphaten[94] enthält das IR-Spektrum von 13 charakteristische C=C-, P=O- und P-O-C-Banden. Das einzelne Vinylproton gibt im ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) Anlaß zu einem Signal bei tieferem Feld, das durch long-range-Kopplung mit Phosphor schwach aufgespalten ist.

IV. VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON CARBAMATEN DER IMIDAZOL- UND 1,2,4-TRIAZOLHALTIGEN PHOSPHORYLIERTEN ALKOHOLE

1. Präparative Ergebnisse

Mit dem Ziel, hoch aktive Pflanzenschutzmittel zu synthetisieren, wurden auch Versuche unternommen die Wirksamkeit der imidazol- und 1,2,4-triazolhaltigen phosphorylierten Alkohole 6-8 mit der schon länger bekannten Aktivität von Carbamaten[107] zu kombinieren. Die geplanten neuartigen Verbindungen können durch die nachfolgende, allgemeine Formel beschrieben werden.



X = H, Cl, F

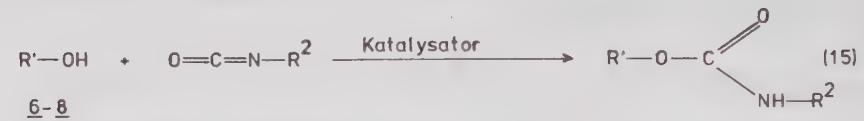
E = CH, N

R' = Alkyl- bzw. Aryl-Reste

R^2 = Verschiedene chlorsubstituierte Phenylreste

Von den wenigen möglichen Synthesemethoden für Carbamate die von Alkoholen mit schwach aciden OH-Gruppen ausgehen, ist

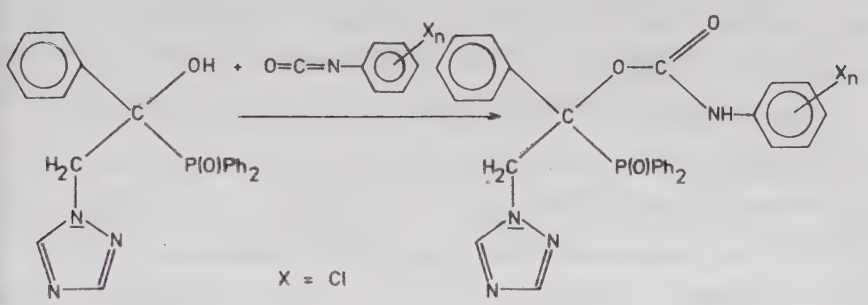
die Umsetzung mit Isocyanaten in Gegenwart von tertiären Aminen oder Organozinnverbindungen als Katalysatoren am erfolgreichsten[107].



Aufgrund der Tatsache, daß die Anwesenheit von halogensubstituierten Phenylgruppen im allgemeinen die Aktivität von Pestiziden steigert[108], wurden verschiedene Isocyanate mit R^2-Resten in obiger Reaktion eingesetzt.

Behandelt man 6ac' mit 3-Chlorphenylisocyanat in absolutem THF bei 80 °C in Gegenwart von Triethylamin, so erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein farbloses Festprodukt. Obgleich die Elementaranalyse der Verbindung gut mit den erwarteten Werten übereinstimmt und das IR-Spektrum die für die Ausgangsverbindungen charakteristischen Banden für die OH- (3000 - 3300 cm^{-1}) und >C=O-Gruppe (2275 cm^{-1}) nicht mehr enthält, deutet die Anwesenheit von zwei intensiven >C=O-Absorptionen bei 1700 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} darauf hin, daß zwei verschiedene Produkte entstanden waren. Dies läßt sich nur damit erklären, daß sich das gebildete Carbamat wieder unter Bildung von Phenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a) und 3-Chlorphenylcarbamoyldiphenylphosphanoxid zersetzt hat. Für diese Annahme spricht auch die Lage der beobachteten >C=O-Absorptionen, die mit derjenigen von 2a übereinstimmt. Schließlich gelang es auch die beiden Zersetzungsprodukte aus der Reaktionsmischung zu isolieren und getrennt nachzuweisen. Mehrere Ver-

suche mit verschiedenen Isocyanaten und analogen Alkoholen führten immer zum gleichen Ergebnis.

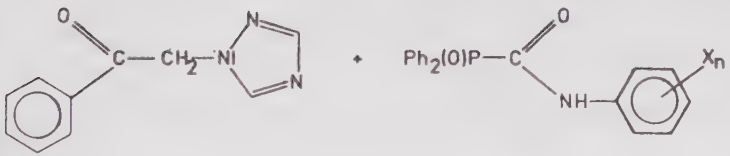


6ac'

X = Cl

n = 1 - 2

(16)



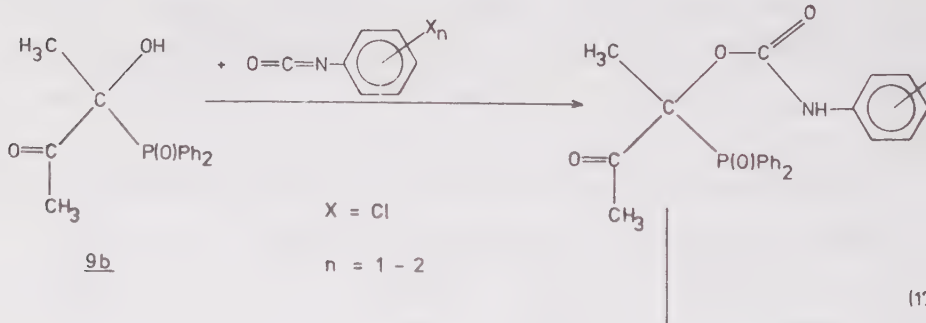
2a

Schon frühere Versuche haben demonstriert[109-112], daß viele phosphorylierte Alkohole, welche durch Addition von Diphenylphosphanoxid an Acylphosphanoxiden erhalten wurden, in einem Gleichgewicht mit ihren Edukten stehen. Bei der Umsetzung mit Isocyanaten reagiert das acidere Proton von $HP(O)Ph_2$ unter Bildung von Diphenylcarbamoylphosphanoxiden sehr viel schneller als die Hydroxylgruppe.

Obgleich 6ac' mit Isocyanaten zu den oben beschriebenen Produkten führte, gibt es keine Anzeichen dafür, daß 6ac' oder

analoge Verbindungen in einem Gleichgewicht mit ihren Ausgangsverbindungen, hier $HP(O)Ph_2$ und 2a, stehen. Unter diesen Umständen muß man annehmen, daß das Diphenylcarbamoylphosphanoxid und das Keton 2a Zersetzungsprodukte des instabilen Carbamates 6ac' darstellen.

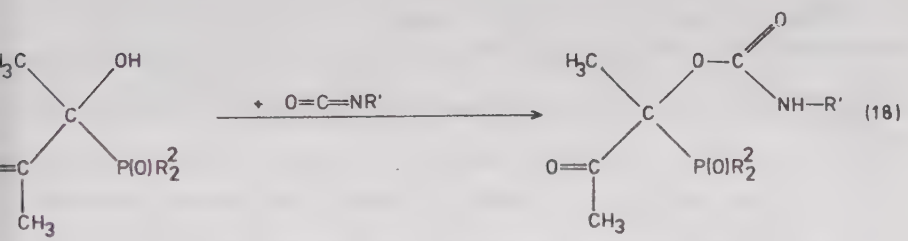
Um herauszufinden, ob die Labilität der gewünschten Carbamate auf die Phosphorylgruppe oder die Art des N-Heterocyclus zurückzuführen ist, wurden Versuche unternommen, phosphorylierte Alkohole ohne Heterocyclen mit Isocyanaten umzusetzen. Läßt man beispielsweise den Alkohol 9b auf verschiedene Chlorphenylisocyanate unter denselben Bedingungen einwirken, so schlägt die Farbe der Lösung nach intensiv gelb um, was auf die Entstehung von Diacetyl hindeutet. Man kann annehmen, daß das dabei zunächst anfallende Carbamat ähnlich dem für 6ac' beschriebenen Vorgang in stabilere Produkte zerfällt.



9b

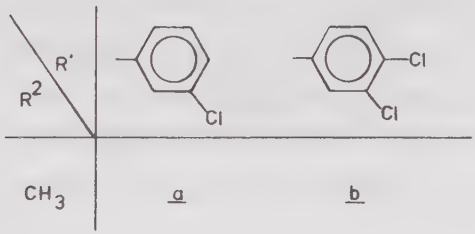
(1)

Verfährt man in analoger Weise mit 9e, das sich von 9b nur durch den Ersatz einer Diphenyl- durch eine Dimethylphosphoryl-gruppe unterscheidet, so gelingt die Isolierung von 14a,b, obwohl auch hier eine leichte Gelbfärbung der Lösung im Verlaufe der Reaktion auf eine geringe Zersetzung hindeutet.



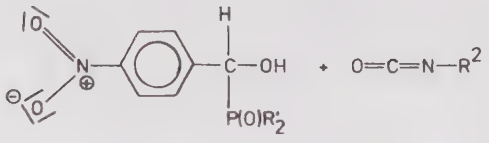
(18)

9e 14a,b

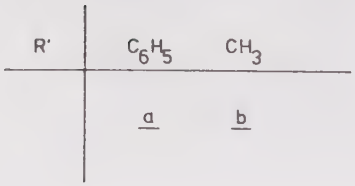


Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist man geneigt anzunehmen, daß die Art der Phosphorylgruppe eine entscheidende Rolle bezüglich der Stabilität dieser Verbindungsklasse spielt und, daß die Carbamate mit einer Dimethylphosphorylgruppe offensichtlich stabiler sind als die phenylsubstituierten. Um die Vermutung zu stützen, sind die anfangs beschriebenen Versuche unter Verwendung der Methylverbindung 6aa' wiederholt worden. Aber weder dieser noch die anderen dimethylphosphorylierten Alkohole 6-8 führten zur Bildung der erwarteten Spezies.

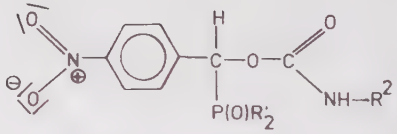
Die Anwesenheit von elektronenziehenden Gruppen in 4-Position des Phenylrings der ursprünglichen Carbonylverbindungen, aus der die Alkohole entstehen, stabilisiert wie Versuche zeigen unabhängig von der Art der Phosphorylgruppe entsprechende Carbamate. Dieses Ergebnis resultiert aus dem Befund, daß sowohl der 1-Dimethyl- als auch der 1-Diphenylphosphoryl-4-nitrobenzylalkohol 15a,b mit verschiedenen Chlorphenylisocyanaten eine Reihe von stabilen, neuartigen Carbamaten 16 ergibt.



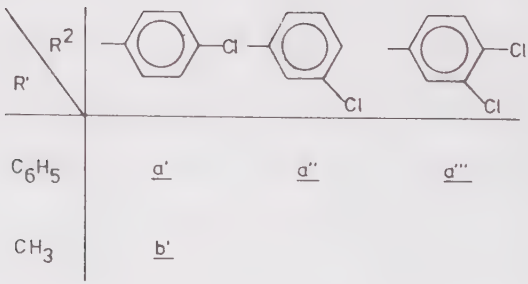
15a,b



(19)



16a'-a''', 16b'



In Abweichung von der bekannten Vorschrift[113,114] für die Synthese der phosphorylierten Alkohole 15a,b wurde die Addition des entsprechenden sekundären Phosphanoxids an die Carbonylgruppe von 4-Nitrobenzaldehyd in Diethylether durchgeführt. Die Ausbeuten erhöhten sich auf nahezu 100 %.

Aufgrund des stabilisierenden Effekts von 4-substituierten, elektronenziehenden Gruppen sollte man annehmen, daß die 4-Chlor- oder 4-Fluorverbindungen 6ba'-c', 6ba", 6ca'-c', 6ca", 7ba', 7bc', 7ba", 7cc', 7ca" stabile Carbamate bilden. Die Erwartungen ließen sich jedoch in keinem Falle bestätigen.

Die erfolgreiche Synthese einer Reihe von Carbamaten aus phosphorylierten Alkoholen ohne N-Heterocyclen führt unabhängig von der Art des Substituenten am Phosphor zu der Annahme, daß die Anwesenheit der N-Heterocyclen in 6-8 die Bildung stabiler Carbamate verhindert. Leider brachten auch Versuche, die gewünschten Verbindungen durch Einführung des N-Heterocyclus nach der Bildung des Carbamats zu erzeugen, keine Fortschritte.

2. Spektroskopische Daten

In den IR-Spektren der Carbamate 14a,b und 16a'-a'",b' erscheint die N-H-Valenzschwingung um 3220 cm^{-1} (vgl. Tab. 9). Die sehr starke aus dem Isocyanat-Teil stammende Bande bei etwa 1715 cm^{-1} kann der $\diagdown$C=O-Gruppe zugeordnet werden. 14a,b zeigen eine zweite Absorption etwa oberhalb von 1700 cm^{-1}, die auf die Streckschwingung der zusätzlichen Carbonylgruppe in diesen Verbindungen zurückzuführen ist. Ihre Lage unter-

Tab. 9. Charakteristische IR- (fest/KBr) Daten in den Spektren der Carbamate 14a,b, 16a'-a"',b'

Verbindung	IR [cm^{-1}]			
	ν(N-H)	ν(>C=O)	ν(NCO)	ν(P=O)
14a	3240 m	1710 st	1757 sst	1180 sst
14b	3280 st	1714 sst	1779 sst	1176 sst
16a'	3205 s	-	1714 sst	1200 sst
16a"	3242 s	-	1740 sst	1205 sst
16a"'	3240 s	-	1747 sst	1197 sst
16b'	3210 s	-	1716 sst	1188 sst

scheidet sich nur unwesentlich von der der Ausgangsalkohole 9e. Die Absorptionen der P=O-Gruppe beobachtet man zwischen 1150 und 1200 cm^{-1}.

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 14a,b (vgl. Tab. 10), erscheinen die Protonen der Acetylgruppe als Singulett bei δ = 2.5 ppm. Aus Auftreten der Protonensignale der übrigen drei Methylgruppen im selben Bereich und ihre Aufspaltung durch Kopplung mit ^{31}P bedingt zwischen δ = 2.0 und 1.2 ppm ein Multiplett, das nicht zweifelsfrei interpretiert werden kann. Die Alkylprotonen der Benzylgruppen von 16a'-a''' ,b' absorbieren bei sehr viel tieferem Feld als erwartet, was wohl auf den elektronenziehenden Effekt der benachbarten Gruppen zurückzuführen ist. In 16b' dagegen ist dieses Signal wohl aufgrund der elektropositiven Methylgruppen hochfeldverschoben. Erstaunlicherweise tritt nur bei 16a' und 16b' eine Kopplung des aliphatischen Protons mit Phosphor auf, während in 16a'',a''' nur ein Singulett festgestellt werden kann. Die H-Atome der Methylgruppen am Phosphor von 16b' sind infolge der Asymmetrie des Moleküls diastereotop und führen so durch zusätzliche Wechselwirkung mit ^{31}P zu zwei Dubletts. Das Signal des N-H-Protons erscheint bei sehr tiefem Feld zwischen δ = 9 und 10 ppm.

Die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Carbamate 14a,b liefern bezüglich ihrer Ausgangsverbindung 9e (δ = 51.3 ppm) eine unterschiedliche Verschiebung der Signale. Während ^{31}P in 14a bei tieferem Feld (δ = 53.1 ppm) auftritt, findet man bei 14b Hochfeldverschiebung. Die Lage der ^{31}P-NMR-Signale von 16a'-a''' ,b' hängt stark von den Substituenten an der Phosphorylgruppe ab (vgl. Tab. 10).

Tab. 10. Charakteristische ^{1}H-NMR- (in $CDCl_3$) und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR- (in $CHCl_3$) Daten der Carbamate 14a,b, 16a'-a''',b'

Verbindung	^{1}H-NMR δ [ppm]		J [Hz]	^{31}P-NMR δ [ppm]
14a	7.6 - 6.9	(m, Ph)		53.1
	2.5	(s, $CH_3C(O)$)		
	1.9 - 1.4	(m, CH_3PCH_3, CH_3CP)		
14b	7.6 - 7.2	(m, Ph)		47.2
	2.5	(s, $CH_3C(O)$)		
	1.9 - 1.2	(m, CH_3PCH_3, CH_3CP)		
16a'	7.8 - 7.2	(m, Ph)		30.1
	6.7	(d, PCH)	$^{2}J_{PH}$ = 2	
16a''	8.1 - 7.0	(m, Ph)		30.6
	6.8	(s, PCH)		
16a'''	8.1 - 7.2	(m, Ph)		30.5
	6.8	(s, PCH)		

Fortsetzung von Tab. 10.

Verbindung	^{1}H-NMR δ [ppm]	J [Hz]	^{31}P-NMR δ [ppm]
16b'	8.3 - 7.2 (m, Ph)		43.1
	6.0 (d, PCHO)	$^2J_{PH}$ = 5.6	
	1.6 (d, $C\underline{H}_3PCH_3$)	$^2J_{PH}$ = 3.17	
	1.48 (d, $CH_3PC\underline{H}_3$)	$^2J_{PH}$ = 2.93	

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

I. Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Soweit es sich nicht um Oxidationen mit Sauerstoff handelt, wurden sämtliche Umsetzungen unter N_2-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb) und N_2-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Triphenylphosphan wurde von der BASF Aktiengesellschaft zur Verfügung gestellt. Hydrolyse von $LiPPh_2$ liefert Diphenylphosphan[115], welches mit Preßluft in Isopropanol zu $HP(O)Ph_2$ oxidiert wird[116]. Methyl(diphenyl)phosphinit entsteht aus Chlor(diphenyl)phosphan durch Alkoholyse mit überschüssigem Methanol und Triethylamin als Katalysator[117,118]. Dimethylphosphanoxid[87] erhält man durch Hydrolyse von Chlor(dimethyl)phosphan[119]. Imidazol, 1,2,4-Triazol, Chlor(diphenyl)phosphan und die Isocyanate bzw. das Isothiocyanat waren Geschenke des Consortiums für elektrochemische Industrie GmbH, München. Dimethylphosphansulfid[120], Natriumtriazolid[47], Dibrommethylphenylketon[91], Dibromdesoxybenzoin[89,90] und Dibenzylphosphanoxid[60] wurden nach Literaturvorschriften gewonnen.

3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät, Modell 1104, der Fa. Carlo Erba. Zur Ermittlung der Schwefel- und Chlorwerte wird die Probe nach Schöniger[121] aufgeschlossen. Chlorid titriert man mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[122], für die Schwefelbestimmung wurde Bariumperchlorat als Titrant (Indikator: Thorin) verwendet[123]. Den Phosphorgehalt gewinnt man dadurch, daß man die Verbindungen nach Wurzschmitt[124] mit Na_2O_2 und Ethylenglykol in der Parr-Bombe[125] aufschließt, das Phosphat in Form von $MgNH_4PO_4$ fällt[126] und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gravimetrisch bestimmt[127].

4. Bemerkungen zu den Messungen

Massenspektren: Varian MAT 711 A. - IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 114c. - ^1H- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80, 20.12, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O).

II. Triazolhaltige Ketone 2 und 4

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2a-c

Zu einer Lösung von 100 mmol 1 in 100 ml Ethanol tropft man

eine äquimolare Menge Natriumtriazolid in 50 ml desselben Lösungsmittels. Danach wird bei Raumtemperatur 4 - 5 h gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Die erhaltene rotbraune Masse wird in Aceton aufgenommen, von ausgefallenem NaBr abfiltriert (D 3) und das Lösungsmittel erneut i. Vak. abgezogen. Nach Digerieren mit Ether und Trocknen des Rückstands i. Hochvak. erhält man ein für weitere Reaktionen genügend reines Produkt. Analytisch reines, farbloses Produkt fällt bei der säulenchromatographischen Reinigung mit Aluminiumoxid als Belegmaterial und Aceton als Fließmittel (L = 15 cm, Ø = 2.5 cm, Akt. I) an.

1. Phenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a): Einwaage 19.9 g (100.0 mmol) $PhC(O)CH_2Br$ (1a) und 9.1 g (100.0 mmol) Natriumtriazolid. Ausbeute 12.0 g (65 %), Smp. 105 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 187 (M^+).

$C_{10}H_9N_3O$ (187.1)

Ber.	C 64.14	H 4.85	N 22.46
Gef.	C 64.38	H 4.80	N 22.21

2. 4-Fluorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2b): Einwaage 17.25 g (100.0 mmol) $4\text{-}FC_6H_4C(O)CH_2Cl$ (1b) und 9.1 g (100.0 mmol) Natriumtriazolid. Ausbeute 16.4 g (80 %), Smp. 125 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 205 (M^+).

$C_{10}H_8FN_3O$ (205.19)

Ber. C 58.53 H 3.93 F 9.26 N 20.48

Gef. C 58.76 H 4.15 F 8.93 N 20.78

3. 4-Chlorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2c): Einwaage 23.35 g (100.0 mmol) $4\text{-}ClC_6H_4C(O)CH_2Br$ (1c) und 9.1 g (100.0 mmol) Natriumtriazolid. Ausbeute 13.0 g (60 %), Smp. 130 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 221 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{10}H_8ClN_3O$ (221.65)

Ber. C 54.19 H 3.64 Cl 15.99 N 18.96

Gef. C 54.07 H 3.42 Cl 16.25 N 18.74

4. Phenyl[phenyl(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2d)

a) Aus 1d und Natriumtriazolid: 2.3 g (10.0 mmol) Monochlordesoxybenzoin (1d) und die äquimolare Menge an Natriumtriazolid (0.91 g, 10.0 mmol) werden in 50 ml Ethanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erfolgt die Aufarbeitung entsprechend 2a-c. Ausbeute 2.36 g (90 %), Smp. 132 °C (aus Diethylether).

b) Aus 11a und Natriumtriazolid: Eine Lösung von 4.75 g (10.0 mmol) 11a in 50 ml Ethanol wird langsam zur äquimolaren Menge an Natriumtriazolid (0.91 g, 10.0 mmol) in 25 ml desselben Lösungsmittels getropft und anschließend 3 - 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die zunächst auftretende Grünfärbung

allmählich in gelb übergeht. Die Aufarbeitung erfolgt entspr. a). Ausbeute 1.6 g (60.8 %), Smp. 132 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 263 (M^+).

$C_{16}H_{13}N_3O$ (263.3)

	Ber.	C 72.99	H 4.98	N 15.96
a)	Gef.	C 72.88	H 4.84	N 15.66
b)	Gef.	C 72.65	H 4.80	N 15.54

5. Phenyl[bis(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (4): Zu einer Lösung von 1.82 g (20.0 mmol) Natriumtriazolid in 50 ml Ethanol wird eine solche von 2.78 g (10.0 mmol) 1e in 50 ml desselben Lösungsmittels getropft. Man rührt 4 - 5 h wobei eine intensive Gelbfärbung auftritt. Schließlich arbeitet man wie bei 2a-c beschrieben auf. Ausbeute 1.65 g (65 %), Smp. 144 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 254 (M^+).

$C_{12}H_{10}N_6O$ (245.25)

Ber.	C 56.69	H 3.96	N 33.05
Gef.	C 56.26	H 3.88	N 32.50

III. Imidazolhaltige Ketone 3 und imidazolsubstituierter Vinylether 4'

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 3a-c

Zu einer Lösung von je 100 mmol Imidazol und Triethylamin in 100 ml THF wird langsam eine äquimolare Menge von 1 in ca.

50 ml desgleichen Solvens getropft. Man rührt 3 - 4 h, filtriert das ausgefallene Ammoniumhalogenid (D 3) ab und erhält nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. ein für weitere Reaktionen genügend reines Produkt. Eine zusätzliche Reinigung gelingt durch säulenchromatographische Trennung mit Aluminiumoxid als Belegmaterial und Aceton als Fließmittel (L = 15 cm, Ø = 2.5 cm, Akt. I).

1. [(Imidazol-1-yl)methyl]phenylketon (3a): Einwaage 15.45 g (100.0 mmol) $C_6H_5C(O)CH_2Cl$ (1a) und 6.80 g (100.0 mmol) Imidazol. Ausbeute 13 g (69 %), Smp. 103 °C (aus Diethylether) (Lit.[49] 114 °C). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 186 (M^+).

$C_{11}H_{10}N_2O$ (186.21)

Ber.	C 70.95	H 5.41	N 15.04
Gef.	C 70.64	H 5.49	N 14.94

2. 4-Fluorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3b): Einwaage 17.25 g (100.0 mmol) $4\text{-}FC_6H_4C(O)CH_2Cl$ (1b) und 6.8 g (100.0 mmol) Imidazol. Ausbeute 15.3 g (75 %), Smp. 153 °C (aus Diethylether) (Lit.[49] 149 - 155 °C). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 204 (M^+).

$C_{11}H_9FN_2O$ (204.2)

Ber.	C 64.70	H 4.44	F 9.30	N 13.72
Gef.	C 65.18	H 4.65	F 8.95	N 13.91

3. 4-Chlorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3c): Einwaage 23.35 g (100.0 mmol) $4\text{-}ClC_6H_4C(O)CH_2Br$ (1c) und 6.8 g (100.0 mmol) Imidazol. Ausbeute 15.4 g (70 %), Smp. 110 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 220 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{11}H_9ClN_2O$ (220.66)

Ber.	C 59.87	H 4.11	Cl 16.07	N 12.69
Gef.	C 59.61	H 4.24	Cl 15.78	N 12.93

4. Imidazol-1-yl-[1,2-phenyl-2-(imidazol-1-yl)vinyl]ether (4'): Eine Lösung von 3.54 g (10.0 mmol) 10a und 1.8 g (20.0 mmol) Natriumimidazolid in 50 ml THF wird 3 - 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine intensive Gelbfärbung auftritt. Ausgefallenes NaBr wird abfiltriert (D 3) und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Beim Behandeln mit Diethylether fällt ein farbloser Niederschlag an, der abfiltriert (D 3), mit wenig Ether gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus $CHCl_3$ umkristallisiert wird. Ausbeute 2.1 g (65 %), Smp. 122 - 125 °C. IR (fest/KBr): 1640 cm^{-1} (>C=C<). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.4 - 6.8 (m, C_6H_5, Triazol-H). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 328 (M^+).

$C_{20}H_{16}N_4O$ (328.37)

Ber.	C 73.15	H 4.91	N 17.06
Gef.	C 72.60	H 4.77	N 16.15

IV. Imidazol- oder 1,2,4-triazolhaltige Alkohole 6-8

Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der Alkohole 6-8 aus den Ketonen 2-4 und sekundären Phosphanoxiden

a) Durch Addition in Gegenwart von Ether: 10.0 mmol der Ketone 2,3 und die äquimolare Menge an sekundärem Phosphanoxid werden in 20 - 30 ml Diethylether bei 25 °C 3 - 4 h gerührt. Das entstehende unlösliche Produkt wird abfiltriert (D 3), mehrere Male mit Diethylether gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus $CHCl_3$ umkristallisiert.

b) Durch Addition ohne Lösungsmittel: Äquimolare Mengen (10.0 mmol) der Ketone 2,3 und sekundäres Phosphanoxid bzw. -sulfid werden ohne Lösungsmittel 2 - 15 h auf 80 - 100 °C erhitzt, wobei die Mischung zunächst schmilzt und dann allmählich erstarrt. Nach dem Abkühlen wird die feste Masse zerrieben, mehrere Male mit Diethylether gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus $CHCl_3$ umkristallisiert.

c) Durch langsame Addition bei Raumtemperatur: 10.0 mmol der Ketone 2-4 und äquimolare Mengen an $HP(O)R_2$ werden in so wenig Aceton aufgenommen, daß gerade alles gelöst ist, wobei nicht gerührt werden darf um eine Addition des sekundären Phosphanoxids an das Lösungsmittel zu verhindern. Das einheitliche Reaktionsgemisch, das nach der Entfernung des Solvens entstanden ist, liefert innerhalb von 2 - 3 d das gewünschte Produkt, welches mit Diethylether gewaschen und aus $CHCl_3$ umkristallisiert wird.

1. 1-Dimethylphosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (6aa'): (Methode a): Einwaage 1.87 g (10.0 mmol) Phenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a) und 0.78 g (10.0 mmol) Dimethylphosphanoxid (5a'). Ausbeute 2.38 g (90 %), Smp. 134 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 266 (M^+).

$C_{12}H_{16}N_3O_2P$ (265.13)

Ber.	C 54.34	H 6.08	N 15.84	P 11.68
Gef.	C 54.12	H 5.97	N 15.65	P 11.12

2. 1-Dibenzylphosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (6ab') (Methode a): Einwaage 1.87 g (10.0 mmol) Phenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a) und 2.3 g (10.0 mmol) Dibenzylphosphanoxid (5b'). Ausbeute 3.83 g (92 %), Smp. 123 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 417 (M^+).

$C_{24}H_{24}N_3O_2P$ (417.21)

Ber.	C 69.05	H 5.79	N 10.07	P 7.42
Gef.	C 68.83	H 5.78	N 9.72	P 6.95

3. 1-Diphenylphosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (6ac') (Methode a): Einwaage 1.87 g (10.0 mmol) Phenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a) und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid (5c'). Ausbeute 3.5 g (89 %). Smp. 112 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 389 (M^+).

$C_{22}H_{20}N_3O_2P$ (389.17)

Ber. C 67.86 H 5.18 N 10.79 P 7.95

Gef. C 68.53 H 5.53 N 9.82 P 7.42

4. 1-Bis(ethoxy)phosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (6ad') (Methode b): Einwaage 1.87 g (10.0 mmol) Phenyl-[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a) und 1.28 ml (d = 1.078 g/cm^3, 10.0 mmol) Diethoxyphosphanoxid (5d'). Ausbeute 2.43 g (75 %), Smp. 110 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 325 (M^+).

$C_{14}H_{20}N_3O_4P$ (325.3)

Ber. C 51.69 H 6.20 N 12.92 P 9.92

Gef. C 51.37 H 6.18 N 12.50 P 8.96

5. 1-Bis(phenoxy)phosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (6ae') (Methode a): Einwaage 1.87 g (10.0 mmol) Phenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a) und 1.84 ml (d = 1.223 g/cm^3, 10.0 mmol) Diphenoxyphosphanoxid (5e'). Ausbeute 3.14 g (85 %), Smp. 110 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 422 (M^+).

$C_{22}H_{20}N_3O_4P$ (421.39)

Ber. C 62.71 H 4.78 N 9.97 P 7.35

Gef. C 62.58 H 4.57 N 9.87 P 7.15

6. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (6aa") (Methode b): Einwaage 1.87 g (10.0 mmol) Phenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2a) und 0.85 ml (d = 1.1 g/cm^3, 10.0 mmol) Dimethylphosphansulfid (5a"). Ausbeute 2.75 g (98 %), Smp. 110 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 281 (M^+).

$C_{12}H_{16}N_3OPS$ (281.31)

Ber.	C 51.24	H 5.73	N 14.94	P 11.01	S 11.40
Gef.	C 52.03	H 6.21	N 15.52	P 10.75	S 10.35

7. 1-Dimethylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ba') (Methode b): Einwaage 2.05 g (10.0 mmol) 4-Fluorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2b) und 0.78 g (10.0 mmol) Dimethylphosphanoxid (5a'). Ausbeute 2.46 g (87 %), Smp. 125 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 283 (M^+).

$C_{12}H_{15}FN_3O_2P$ (283.24)

Ber.	C 50.89	H 5.34	F 6.71	N 14.84	P 10.94
Gef.	C 50.60	H 5.50	F 7.24	N 14.63	P 10.42

8. 1-Dibenzylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6bb') (Methode b): Einwaage 2.05 g (10.0 mmol) 4-Fluorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2b) und 2.3 g (10.0 mmol) Dibenzylphosphanoxid (5b'). Ausbeute 3.87 g (89 %), Smp. 133 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 435 (M^+).

$C_{24}H_{23}FN_3O_2P$ (435.44)

Ber. C 66.20 H 5.32 F 4.36 N 9.65 P 7.11

Gef. C 65.97 H 5.05 F 5.07 N 9.36 P 6.84

9. 1-Diphenylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6bc') (Methode b): Einwaage 2.05 g (10.0 mmol) 4-Fluorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2b) und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid (5c'). Ausbeute 3.78 g (93 %), Smp. 112 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 407 (M^+).

$C_{22}H_{19}FN_3O_2P$ (407.38)

Ber. C 64.86 H 4.70 F 4.66 N 10.31 P 7.60

Gef. C 64.04 H 3.96 F 5.36 N 10.15 P 7.19

10. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ba") (Methode b): Einwaage 2.05 g (10.0 mmol) 4-Fluorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2b) und 0.85 ml (d = 1.1 g/cm^3, 10.0 mmol) Dimethylphosphansulfid (5a"). Ausbeute 2.93 g (98 %), Smp. 128 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 299 (M^+).

$C_{12}H_{15}FN_3OPS$ (299.3)

Ber. C 48.16 H 5.05 F 6.35 N 14.04 P 10.35 S 10.71

Gef. C 47.92 H 5.07 F 7.12 N 13.82 P 9.96 S 10.58

11. 1-Dimethylphosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ca') (Methode b): Einwaage 2.21 g (10.0 mmol)

4-Chlorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2c) und 0.78 g (10.0 mmol) Dimethylphosphanoxid (5a'). Ausbeute 2.84 g (95 %), Smp. 130 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 300 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{12}H_{15}ClN_3O_2P$ (299.7)

Ber.	C 48.09	H 5.04	Cl 11.83	N 14.02	P 10.33
Gef.	C 47.83	H 5.28	Cl 11.53	N 13.87	P 10.12

12. 1-Dibenzylphosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6cb') (Methode b): Einwaage 2.21 g (10.0 mmol) 4-Chlorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2c) und 2.3 g (10.0 mmol) Dibenzylphosphanoxid (5b'). Ausbeute 3.87 g (86 %), Smp. 136 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 451 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{24}H_{23}ClN_3O_2P$ (451.89)

Ber.	C 63.79	H 5.13	Cl 7.84	N 9.30	P 6.85
Gef.	C 63.59	H 5.33	Cl 8.06	N 9.20	P 6.32

13. 1-Diphenylphosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6cc') (Methode b): Einwaage 2.21 g (10.0 mmol) 4-Chlorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2c) und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid (5c'). Ausbeute 3.81 g (90 %), Smp. 115 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 423 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{22}H_{19}ClN_3O_2P$ (423.84)

Ber. C 62.34 H 4.52 Cl 8.36 N 9.91 P 7.31

Gef. C 62.07 H 4.42 Cl 8.57 N 9.69 P 6.88

14. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6ca") (Methode b): Einwaage 2.21 g (10.0 mmol) 4-Chlorphenyl[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2c) und 0.85 ml (d = 1.1 g/cm^3, 10.0 mmol) Dimethylphosphansulfid (5a"). Ausbeute 3.02 g (96 %), Smp. 142 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 316 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{12}H_{15}ClN_3OPS$ (315.76)

Ber. C 45.65 H 4.79 Cl 11.23 N 13.31 P 9.81 S 10.15

Gef. C 45.49 H 4.79 Cl 11.38 N 13.21 P 9.34 S 9.87

15. 1-Dibenzylphosphoryl-1-phenyl-2-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6db') (Methode c): Einwaage 2.63 g (10.0 mmol) Phenyl[phenyl(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2d) und 2.3 g (10.0 mmol) Dibenzylphosphanoxid (5b'). Ausbeute 4.68 g (95 %), Smp. 105 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 493 (M^+).

$C_{30}H_{28}N_3O_2P$ (493.55)

Ber. C 73.00 H 5.72 N 8.51 P 6.27

Gef. C 72.52 H 5.67 N 7.83 P 6.15

16. 1-Diphenylphosphoryl-1-phenyl-2-phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (6dc') (Methode b): Einwaage 2.63 g (10.0 mmol) Phenyl[phenyl(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (2d) und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid (5c'). Ausbeute 3.95 g (85 %), Smp. 70 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 465 (M^+).

$C_{28}H_{24}N_3O_2P$ (465.49)

Ber.	C 72.25	H 5.20	N 9.03	P 6.65
Gef.	C 72.13	H 5.30	N 8.74	P 6.12

17. 1-Dimethylphosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7aa') (Methode a): Einwaage 1.86 g (10.0 mmol) [(Imidazol-1-yl)methyl]phenylketon (3a) und 0.78 g Dimethylphosphanoxid (5a'). Ausbeute 2.4 g (91 %), Smp. 141 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 264 (M^+).

$C_{13}H_{17}N_2O_2P$ (264.26)

Ber.	C 59.09	H 6.48	N 10.60	P 11.72
Gef.	C 59.43	H 7.05	N 10.73	P 11.43

18. 1-Dibenzylphosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ab') (Methode c): Einwaage 1.86 g (10.0 mmol) [(Imidazol-1-yl)methyl]phenylketon (3a) und 2.3 g (10.0 mmol) Dibenzylphosphanoxid (5b'). Ausbeute 3.91 g (94 %), Smp. 128 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 417 (M^+).

$C_{25}H_{25}N_2O_2P$ (416.46)

Ber. C 72.10 H 6.05 N 6.73 P 7.44

Gef. C 72.33 H 6.18 N 6.63 P 7.22

19. 1-Diphenylphosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ac') (Methode a): Einwaage 1.86 g (10.0 mmol) [(Imidazol-1-yl)methyl]phenylketon (3a) und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid (5c'). Ausbeute 3.33 g (86 %), Smp. 122 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 388 (M^+).

$C_{23}H_{21}N_2O_2P$ (388.41)

Ber. C 71.12 H 5.45 N 7.21 P 7.97

Gef. C 71.16 H 5.54 N 7.39 P 7.56

20. 1-Bis(phenoxy)phosphoryl-1-phenyl-2-(imidazol-1-yl)-ethanol (7ae') (Methode a): Einwaage 1.86 g (10.0 mmol) [(Imidazol-1-yl)methyl]phenylketon (3a) und 1.84 ml (d = 1.223 g/cm^3, 10.0 mmol) Diphenoxyphosphanoxid (5e'). Ausbeute 3.6 g (86 %), Smp. 77 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 421 (M^+).

$C_{23}H_{21}N_2O_4P$ (420.4)

Ber. C 65.71 H 5.03 N 6.66 P 7.37

Gef. C 65.58 H 4.83 N 6.94 P 6.96

21. 1-Dimethylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)-ethanol (7ba') (Methode b): Einwaage 2.04 g (10.0 mmol) 4-Fluorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3b) und 0.78 g

(10.0 mmol) Dimethylphosphanoxid (5a'). Ausbeute 2.48 g (88 %), Smp. 75 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 283 (M^+).

$C_{13}H_{16}FN_2O_2P$ (282.25)

Ber.	C 55.32	H 5.71	F 6.73	N 9.92	P 10.97
Gef.	C 55.27	H 5.83	F 7.05	N 9.16	P 10.52

22. 1-Diphenylphosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)-ethanol (7bc') (Methode b): Einwaage 2.04 g (10.0 mmol) 4-Fluorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3b) und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid (5c'). Ausbeute 3.85 g (95 %), Smp. 115 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 407 (M^+).

$C_{23}H_{20}FN_2O_2P$ (406.4)

Ber.	C 67.97	H 4.96	F 4.67	N 6.89	P 7.62
Gef.	C 68.84	H 4.83	F 5.13	N 6.82	P 7.24

23. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-(4-fluorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ba") (Methode b): Einwaage 2.04 g (10.0 mmol) 4-Fluorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3b) und 0.85 ml (d = 1.1 g/cm^3, 10.0 mmol) Dimethylphosphansulfid (5a"). Ausbeute 2.83 g (95 %), Smp. 118 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 298 (M^+).

$C_{13}H_{16}FN_2OPS$ (298.32)

Ber.	C 52.34	H 5.41	F 6.37	N 9.39	P 10.38	S 10.75
Gef.	C 52.77	H 5.51	F 7.08	N 9.49	P 9.96	S 10.95

24. 1-Diphenylphosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)-ethanol (7cc') (Methode b): Einwaage 2.20 g (10.0 mmol) 4-Chlorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3c) und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid (5c'). Ausbeute 4.05 g (96 %), Smp. 120 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 423 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{23}H_{20}ClN_2O_2P$ (422.85)

Ber.	C 65.33	H 4.77	Cl 8.38	N 6.62	P 7.32
Gef.	C 65.16	H 4.91	Cl 8.27	N 6.65	P 7.02

25. 1-Dimethylthiophosphoryl-1-(4-chlorphenyl)-2-(imidazol-1-yl)ethanol (7ca") (Methode b): Einwaage 2.2 g (10.0 mmol) 4-Chlorphenyl[(imidazol-1-yl)methyl]keton (3c) und 0.85 ml (d = 1.1 g/cm^3, 10.0 mmol) Dimethylphosphansulfid (5a"). Ausbeute 3.0 g (96 %), Smp. 108 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 314 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{13}H_{16}ClN_2OPS$ (314.77)

Ber.	C 49.60	H 5.12	Cl 11.26	N 8.90	P 9.84	S 10.18
Gef.	C 49.48	H 4.96	Cl 11.38	N 8.56	P 9.62	S 9.96

26. 1-Dimethylphosphoryl-1-phenyl-2,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (8a') (Methode c): Einwaage 2.54 g (10.0 mmol) Phenyl-bis[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (4) und 0.78 g (10.0 mmol) Dimethylphosphanoxid (5a'). Ausbeute 2.75 g (83 %), Smp. 147 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 332 (M^+).

$C_{14}H_{17}N_6O_2P$ (332.3)

Ber.	C 50.60	H 5.16	N 25.29	P 9.32
Gef.	C 50.59	H 5.18	N 25.47	P 8.96

27. 1-Dibenzylphosphoryl-1-phenyl-2,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (8b') (Methode c): Einwaage 2.54 g (10.0 mmol) Phenyl-bis[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (4) und 2.3 g (10.0 mmol) Dibenzylphosphanoxid (5b'). Ausbeute 4.4 g (91 %), Smp. 123 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 485 (M^+).

$C_{26}H_{25}N_6O_2P$ (484.5)

Ber.	C 64.45	H 5.20	N 17.35	P 6.39
Gef.	C 64.23	H 5.24	N 17.40	P 6.12

28. 1-Diphenylphosphoryl-1-phenyl-2,2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (8c') (Methode c): Einwaage 2.54 g (10.0 mmol) Phenyl-bis[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]keton (4) und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid (5c'). Ausbeute 3.87 g (85 %), Smp. 152 °C (aus $CHCl_3$). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 456 (M^+).

$C_{24}H_{21}N_6O_2P$ (456.45)

Ber. C 63.15 H 4.64 N 18.41 P 6.78

Gef. C 63.28 H 4.65 N 18.31 P 6.25

V. Phosphorylierte Alkohole 9a-e

Allgemeine Darstellungsmethode für 9a-e

10 mmol Diketon werden mit der äquimolaren Menge an sekundärem Phosphanoxid 10 min ohne Lösungsmittel gerührt. Anschließend fügt man 50 ml Diethylether hinzu und rührt weiter 1 - 2 h. Der gebildete weiße Niederschlag von 9a-e wird abfiltriert (D 3), mit 100 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

1. Benzoyldiphenylphosphorylphenylmethanol (9a): Einwaage 2.1 g (10.0 mmol) PhC(O)C(O)Ph und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid. Ausbeute 3.7 g (90 %), Smp. 118 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 412 (M^+).

$C_{26}H_{21}O_3P$ (412.42)

Ber. C 75.72 H 5.13 P 7.51

Gef. C 74.98 H 5.31 P 7.14

2. 1-Acetyl-1-diphenylphosphorylethanol (9b): Einwaage 0.86 g (10.0 mmol) $CH_3C(O)C(O)CH_3$ und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid. Ausbeute 2.5 g (85 %), Smp. 132 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 288 (M^+).

$C_{16}H_{17}O_3P$ (288.28)

Ber. C 66.66 H 5.94 P 10.74

Gef. C 66.00 H 6.15 P 10.23

3. Diphenylphosphorylfuroylfurylmethanol (9c): Einwaage 1.9 g (10.0 mmol) Furil, $(C_4H_3O)C(O)C(O)(C_4H_3O)$, und 2.02 g (10.0 mmol) Diphenylphosphanoxid. Ausbeute 3.6 g (92 %), Smp. 110 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 392 (M^+).

$C_{22}H_{17}O_5P$ (392.35)

Ber. C 67.35 H 4.37 P 7.89

Gef. C 67.15 H 4.52 P 7.31

4. Benzoyldimethylphosphorylphenylmethanol (9d): Einwaage 2.1 g (10.0 mmol) PhC(O)C(O)Ph und 0.78 g (10.0 mmol) Dimethylphosphanoxid. Ausbeute 2.44 g (85 %), Smp. 150 °C (aus Diethylether) (Lit.[86] 142 - 145 °C). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 288 (M^+).

$C_{16}H_{17}O_3P$ (288.28)

Ber. C 66.66 H 5.94 P 10.74

Gef. C 66.84 H 6.12 P 10.32

5. 1-Acetyl-1-dimethylphosphorylethanol (9e): Einwaage 0.86 g (10.0 mmol) $CH_3C(O)C(O)CH_3$ und 0.78 g (10.0 mmol) Dimethylphosphanoxid. Ausbeute 1.31 g (80 %), Smp. 128 °C (aus Diethylether) (Lit.[86] 122 - 129 °C). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e =

164 (M^+).

$C_6H_{13}O_3P$ (164.14)

Ber. C 43.90 H 7.98 P 18.87

Gef. C 43.43 H 7.87 P 18.26

VI. 2-Halogensubstituierte Vinylphosphate 11a-d

Allgemeine Darstellungsmethode für 11a-c

Zu einer Lösung von 10.0 mmol Dibromdesoxybenzoin (10a) in 50 ml Diethylether wird langsam eine äquimolare Menge des betreffenden Phosphorigsäureesters ($R'OPR_2$, R = Ph, OCH_3, OC_2H_5; R' = CH_3, C_2H_5) in 10 ml desselben Lösungsmittels getropft und die Reaktionsmischung 1 - 2 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 11a als farblose Verbindung, während 11b und 11c als farblose Öle anfallen.

1. [(2-Brom-1,2-diphenyl)vinyl]diphenylphosphinat (11a): Einwaage 3.55 g (10.0 mmol) Dibromdesoxybenzoin (10a) und 2.22 ml (d = 0.97 g/cm^3, 10.0 mmol) CH_3OPPh_2. Ausbeute 4.75 g (100 %), Smp. 74 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 475 (M^+).

$C_{26}H_{20}BrO_2P$ (475.32)

Ber. C 65.70 H 4.24 Br 16.81 P 6.52

Gef. C 65.41 H 4.35 Br 16.59 P 6.21

2. [(2-Brom-1,2-diphenyl)vinyl]dimethylphosphat (11b): Einwaage 3.55 g (10.0 mmol) Dibromdesoxybenzoin (10a) und 1.178 ml (d = 1.052 g/cm^3, 10.0 mmol) $(CH_3O)_3P$. Ausbeute 3.44 g (90 %), farbloses Öl. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 383 (M^+) und 766 ($2M^+$).

$C_{16}H_{16}BrO_4P$ (383.18)

Ber.	C 50.15	H 4.21	Br 20.85	P 8.08
Gef.	C 50.37	H 4.39	Br 21.20	P 7.64

3. [(2-Brom-1,2-diphenyl)vinyl]diethylphosphat (11c): Einwaage 3.55 g (10.0 mmol) Dibromdesoxybenzoin (10a) und 1.78 ml (d = 0.955 g/cm^3, 10.0 mmol) $(C_2H_5O)_3P$. Ausbeute 3.78 g (92 %), farbloses Öl. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 411 (M^+) und 822 ($2M^+$).

$C_{18}H_{20}BrO_4P$ (411.23)

Ber.	C 52.57	H 4.90	Br 19.43	P 7.53
Gef.	C 52.71	H 5.01	Br 19.87	P 7.20

4. [(1,2-Diphenyl-2-iod)vinyl]diphenylphosphinat (11d): Zu einer Lösung aus 666 mg (3.0 mmol) Azibenzil $PhC(O)C(Ph)N_2$ in 50 ml Ether gibt man so lange fein verteiltes Iod bis keine N_2-Entwicklung mehr auftritt. Das ausgefallene Diioddesoxybenzoin (10b) wird durch erneute Zugabe von 50 ml Ether in Lösung gebracht und diese mit 0.7 ml (d = 0.97 g/cm^3, 3.0 mmol) CH_3OPPh_2 in 10 ml Ether versetzt. Man rührt 1 h und erhält nach Entfernung des Solvens i. Vak. 11d als hellgelbe

Verbindung. Ausbeute 1.17 g (75 %), Smp. 150 °C (aus Diethylether). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 522 (M^+).

$C_{26}H_{20}IO_2P$ (522.32)

Ber. C 59.79 H 3.86 I 24.30 P 5.93

Gef. C 59.81 H 3.75 I 24.14 P 5.30

VII. [1-Benzoylbrommethyl-1,2,4-triazolium]bromid (12): 1.87 g (10.0 mmol) 2a werden in 25 ml Eisessig gelöst. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erhitzt und mit 0.512 ml (d = 3.12 g/cm^3, 10.0 mmol) Brom in 10 ml desgleichen Lösungsmittels versetzt. Nun zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und rührt den öligen Rückstand so lange mit 50 ml Diethylether bis Kristallisation eintritt. Abschließend wird filtriert (D 3) und 12 i. Vak. getrocknet. Ausbeute 2.25 g (65 %), farblose Verbindung, löslich in Wasser und unlöslich in organischen Solventien. IR (fest/KBr): 2500 - 2800 (N-H); 1690 cm^{-1}, sst (>C=O). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 266 (M - HBr).

$C_{10}H_9Br_2N_3O$ (347.01)

Ber. C 34.61 H 2.61 Br 46.05 N 12.11

Gef. C 33.19 H 2.90 Br 47.00 N 11.76

VIII. [1-Phenyl-2-(1,2,4-triazol-1-yl)vinyl]diphenylphosphinat (13): Eine Lösung von 1.34 ml (d = 0.97 g/cm^3, 6.0 mmol) CH_3OPPh_2 in 25 ml THF wird langsam mit einer solchen von 1.04 g (3.0 mmol) 12 in 50 ml desgleichen Solvens versetzt und 5 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig ab-

gezogen. Der Rückstand wird in 50 ml Ether aufgenommen, die Lösung von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert (D 3) und das Solvens erneut i. Vak. abgezogen. Die erhaltene farblose Verbindung 13 kristallisiert man aus $CHCl_3$ um. Ausbeute 2.3 g (60 %), Smp. 125 °C. IR (fest/KBr): 1600 s (>C=C<); 1234 sst (P=O); 1050 cm^{-1}, sst (P-O-C). - ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.1 - 7.9 (m, Ph, Triazol-H); 6.8 (d, $^4J_{PH}$ = 1.7 Hz; P-O-C=CH). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 32.8 (s). MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 387 (M^+).

$C_{22}H_{18}N_3O_2P$ (387.38)

Ber. C 68.21 H 4.68 N 10.85 P 7.99

Gef. C 68.50 H 4.81 N 10.56 P 7.75

IX. Phosphorylierte Carbamate 14 und 16

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 14a,b und 16a'-a"',b'

Je 5 mmol der entsprechenden phosphorylierten Alkohole 9e, 15a,b und Phenylisocyanat werden in 75 ml THF mit 0.5 ml Triethylamin als Katalysator 8 - 10 h bei 60 - 70 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand auf einer Fritte (D 3) mit 50 ml Diethylether digeriert. Man trocknet die Verbindung i. Vak. und kristallisiert sie aus $CHCl_3$ um.

1. (1-Acetyl-1-dimethylphosphoryl)ethyl(N-3-chlorphenyl)-carbamat (14a): Einwaage 820 mg (5.0 mmol) 9e und 767 mg

(5.0 mmol) 3-Chlorphenylisocyanat. Ausbeute 1.27 g (80 %), Smp. 101 °C. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 317 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{13}H_{17}ClNO_4P$ (317.71)

Ber.	C 49.15	H 5.39	Cl 11.16	N 4.41	P 9.75
Gef.	C 48.66	H 5.19	Cl 10.89	N 4.01	P 9.34

2. (1-Acetyl-1-dimethylphosphoryl)ethyl(N-3,4-dichlorphenyl)-carbamat (14b): 820 mg (5.0 mmol) 9e und 940 mg (5.0 mmol) 3,4-Dichlorphenylisocyanat. Ausbeute 1.44 g (82 %), Smp. 125 - 130 °C. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 353 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{13}H_{16}Cl_2NO_4P$ (352.15)

Ber.	C 44.34	H 4.58	Cl 20.14	N 3.98	P 8.79
Gef.	C 45.16	H 4.86	Cl 20.29	N 4.27	P 8.32

3. (α-Diphenylphosphoryl)-4-nitrobenzyl(N-4-chlorphenyl)-carbamat (16a'): Einwaage 1.765 g (5.0 mmol) 15a und 767 mg (5.0 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat. Ausbeute 2.28 g (90 %), Smp. 213 °C. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 506 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{26}H_{20}ClN_2O_5P$ (506.88)

Ber.	C 61.61	H 3.98	Cl 6.99	N 5.55	P 6.11
Gef.	C 61.70	H 4.20	Cl 7.27	N 5.55	P 5.82

4. (α-Diphenylphosphoryl)-4-nitrobenzyl(N-3-chlorphenyl)-carbamat (16a"): Einwaage 1.765 g (5.0 mmol) 15a und 767 mg (5.0 mmol) 3-Chlorphenylisocyanat. Ausbeute 2.33 g (92 %), Smp. 205 °C. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 506 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{26}H_{20}ClN_2O_5P$ (506.88)

Ber.	C 61.61	H 3.98	Cl 6.99	N 5.55	P 6.11
Gef.	C 61.42	H 3.76	Cl 7.28	N 5.27	P 5.75

5. (α-Diphenylphosphoryl)-4-nitrobenzyl(N-3,4-dichlorphenyl)-carbamat (16a"'): Einwaage 1.765 g (5.0 mmol) 15a und 940 mg (5.0 mmol) 3,4-Dichlorphenylisocyanat. Ausbeute 2.7 (99 %), Smp. 215 °C. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 540 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{26}H_{19}Cl_2N_2O_5P$ (541.33)

Ber.	C 57.69	H 3.54	Cl 13.10	N 5.17	P 5.72
Gef.	C 57.91	H 3.37	Cl 13.43	N 4.93	P 5.42

6. (α-Dimethylphosphoryl)-4-nitrobenzyl(N-4-chlorphenyl)-carbamat (16b'): Einwaage 1.145 g (5.0 mmol) 15b und 767 mg (5.0 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat. Ausbeute 1.66 g (87 %), Smp. 172 °C. MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 382 (M^+, bez. auf ^{35}Cl).

$C_{16}H_{16}ClN_2O_5P$ (382.74)

Ber.	C 50.21	H 4.21	Cl 9.26	N 7.32	P 8.09
Gef.	C 49.99	H 4.07	Cl 9.16	N 7.30	P 7.75

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) A. MICHAELIS und TH. BECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30, 1003 (1897).

2) A. MICHAELIS und R. KAEHNE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1048 (1898).

3) H. N. STOKES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 437 (1895).

4) A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 326, 129 (1903).

5) D. BALAREFF, Z. Anorg. Allg. Chem. 99, 187 (1917).

6) D. BALAREFF, Z. Anorg. Allg. Chem. 101, 225 (1917).

7) W. LANGE und G. KRUEGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 1598 (1932).

8) H. McCOMBIE und B. C. SAUNDERS, Nature (London) 157, 287 (1946).

9) H. McCOMBIE und B. C. SAUNDERS, Nature (London) 157, 776 (1946).

10) H. McCOMBIE und B. C. SAUNDERS, J. Chem. Soc. 1945, 921.

11) W. A. L. DAVID und B. A. KILBY, Nature (London) 164, 522 (1949).

12) J. E. GARDINER und B. A. KILBY, J. Chem. Soc. 1950, 1769.

13) W. WIRTH, Arch. Exp. Pathol. Pharmakol. 207, 545 (1949); 217, 144 (1953).

14) W. PERKOW, Chem. Ber. 87, 755 (1954).

15) W. PERKOW, K. ULLERICH und F. MEYER, Naturwissenschaften 39, 353 (1952).

16) F. CRAMER und H. HETTLER, Chem. Ber. 91 1181 (1958).

17) Bayer AG (Erf. C. FEST und G. SCHRADER), D. B. P. 1 161 275 (16. Jan. 1964); C. A. 60, P 10717h (1964).

18) Bayer AG (Erf. C. FEST und G. SCHRADER), Belg. Pat. 638 710 (16. April 1964); C. A. 62, P 10462b (1964).

19) Bayer AG (Erf. K. J. SCHMIDT und I. HAMMANN), Brit. Pat. 1 160 493 (6. Aug. 1969); C. A. 71, P 113084q (1969).

20) Bayer AG (Erf. K. J. SCHMIDT und I. HAMMANN), D. O. S. 1 809 390 (11. Juni 1970), C. A. 73, P 45546f (1970); D. O. S. 1 804 526 (11. Juni 1970), C. A. 73, P 45549j (1970).

21) E. E. KENAGA, W. K. WHITNEY, I. L. HARDY und A. E. DOTY, J. Econ. Entomol. 58, 1043 (1965).

22) Dow Chem. Co. (Erf. R. H. RIGTERINK), US-Pat. 3 100 206 (6. Aug. 1963); C. A. 60, P 1775d (1963).

23) Dow Chem. Co. (Erf. R. H. RIGTERINK), Franz. Pat. 1 360 901 (15. Mai 1964); C. A. 61, P 16052b (1964).

24) R. H. RIGTERINK und E. E. KENAGA, J. Agric. Food Chem. 14, 304 (1966).

25) H. GYSIN und A. MARGOT, J. Agric. Food Chem. 6, 900 (1958).

26) Sandoz AG (Erf. H. HELFENBERGER und K. LUTZ), Swiss. Pat. 506 244 (15. Juni 1971); C. A. 75, P 110335u (1971).

27) Geigy AG (Erf. H. GYSIN und A. MARGOT), D. B. P. 910 652 (3. Mai 1954); C. A. 50, P 10770e (1954).

28) J. B. LOVELL, J. Econ. Entomol. 56, 310 (1963).

29) A. CALDERBANK, E. C. EDGAR und J. A. SILK, Chem. Ind. (London) 1961, 630.

30) H. W. DOROUGH und N. M. RANDOLPH, J. Econ. Entomol. 60, 285 (1967).

31) G. L. MATEVOSYAN, A. V. ZHURAVLEV, R. M. MATYUSHICHEVA und P. M. ZAVLIN, J. Gen. Chem. 50, 1217 (1980).

32) J. A. MIKROYANNIDIS, Phosphorus and Sulfur 12, 249 (1982).

33) R. J. CREMLYN, Internat. Pest Control 20, 12 (1978).

34) R. J. CREMLYN, Pesticides, Preparation and Mode of Action, Wiley and Sons, 1978.

35) C. FEST und K. J. SCHMIDT, The Chemistry of Organophosphorus Pesticides, Verlag Springer, Heidelberg 1973.

36) Loc. cit. 35), S. 127 und dort zit. Lit.

37) Loc. cit. 35), S. 128 und dort zit. Lit.

38) Loc. cit. 35), S. 108 und dort zit. Lit.

39) Loc. cit. 35), S. 110 und dort zit. Lit.

40) R. WEGLER, Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel Bd. 4, S. 206, Verlag Springer, Heidelberg 1977.

41) K. H. BÜCHEL, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, S. 151, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1977 und dort zit. Lit.

42) J. KOCUR, H. MILDENBERGER und B. SACHSE, Z. Naturforsch. 37b, 902 (1982).

43) P. M. ZAVLIN, G. L. MATEVOSYAN und R. M. MATYUSHICHOVA, J. Gen. Chem. 47, 445 (1977).

44) G. L. MATEVOSYAN, R. M. MATYUSHICHEVA, S. P. RABINOVICH, V. E. SOVETKINA und P. M. ZAVLIN, J. Gen. Chem. 49, 1019 (1979).

45) G. L. MATEVOSYAN, R. M. MATYUSHICHEVA, S. P. RUDNIK und P. M. ZALVIN, J. Gen. Chem. 50, 52 (1980).

46) G. L. MATEVOSYAN, A. V. ZHURAVLEV, R. M. MATYUSHICHEVA und P. M. ZAVLIN, J. Gen. Chem. 50, 1217 (1980).

47) C. AINSWORTH und R. J. JONES, J. Am. Chem. Soc. 77, 621 (1954).

48) J. B. JONES und D. W. HYSERT, Can. J. Chem. 49, 325 (1971).

49) Janssen Pharmaceutica N. V. (Erf. E. F. GODEFROI und J. HEERES), D. O. S. 1 940 388 (26. Feb. 1970); C. A. 72, P 90466v (1970).

50) A. N. PUDOVIK und Yu. P. KITAEV, J. Gen. Chem. 22, 531 (1952).

51) V. S. ABRAMOV, J. Gen. Chem. 22, 709 (1952).

52) V. S. ABRAMOV, L. P. SEMENOVA und L. G. SEMENOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 84, 281 (1952); C. A. 47, 3227 (1953).

53) V. S. ABRAMOV, R. V. DMITRIEVA und A. S. KAPUSTINA, J. Gen. Chem. 23, 269 (1953).

54) V. S. ABRAMOV, Yu. A. BOCHKOVA und A. D. POLYAKOVA, J. Gen. Chem. 23, 1061 (1953).

55) V. S. ABRAMOV und N. A. ILYINA, J. Gen. Chem. 24, 121 (1954).

56) V. S. ABRAMOV und A. S. KAPUSTINA, J. Gen. Chem. 24, 315 (1954).

57) V. S. ABRAMOV und L. P. SEMENOVA, Sbornik Statei Obshch. Khim, Akad. Nauk SSSR 1, 393 (1953); C. A. 49, 838 (1955).

58) V. S. ABRAMOV und N. S. KUZNETSOV, Sbornik Statei Obshch. Khim, Akad. Nauk SSSR 1, 398 (1953); C. A. 49, 839 (1955).

59) R. C. MILLER, C. D. MILLER, W. ROGERS und L. A. HAMILTON, J. Am. Chem. Soc. 79, 424 (1957).

60) R. C. MILLER, J. S. BRADLEY und L. A. HAMILTON, J. Am. Chem. Soc. 78, 5299 (1956).

61) A. N. PUDOVIK und B. A. ARBUSOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 73, 327 (1950); C. A. 45, 2853 (1951).

62) A. N. PUDOVIK, I. V. KONOVALOVA, G. V. ROMANOV und R. Ya. NAZMUTDINOV, J. Gen. Chem. 42, 313 (1972).

63) A. N. PUDOVIK, I. V. GURYANOVA, M. G. ZIMIN und A. V. DURNIVA, J. Gen. Chem. 39, 989 (1969).

64) Screening Tests des Consortiums für elektrochemische Industrie GmbH, München 1982.

65) K. ISSLEIB, Z. Chem. 19, 417 (1979).

66) C. D. MILLER, R. C. MILLER und W. ROGERS jr., J. Am. Chem. Soc. 80, 1562 (1958).

67) H. GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, Verlag George Thieme, Stuttgart 1973.

68) P. DIEHL, E. FLUCK und R. KOSFELD, NMR Basic Principles and Progress, Bd. 5, Verlag Springer, Berlin,Heidelberg, New York 1971.

69) Computer BNC 28 des Multikern-NMR-Spektrometers der Fa. Bruker, Modell WP 80; ITRCAL, NMR Simulation and Iteration Program, 28 - S00100 PB, Version 51200 der Fa Spectrospin AG, Zürich.

70) A. N. PUDOVIK und T. M. SUDAKOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 190, 1121 (1970); C. A. 72, 132877n (1970).

71) E. A. ISHMAEVA, U. G. ZIMIN, R. M. GALEEVA und A. N. PUDOVIK, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser, Khim. 1971, 538; C. A. 75, 76925z (1971).

72) P. SARTORI und M. THOMZIK, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 157 (1972).

73) P. SARTORI und R. HOCHLEITNER, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 164 (1974).

74) D. J. H. SMITH und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 963.

75) P. SARTORI, R. H. HOCHLEITNER und G. HÄGELE, Z. Naturforsch. 31b, 76 (1976).

76) S. UNSIEVIVICZ und W. T. WASZKUC, Phosphorus and Sulfur 3, 345 (1977).

77) R. S. DAVIDSON, R. A. SHELDON und S. TRIPPETT, J. Chem. Soc. C 1967, 1547.

78) P. F. CANN, S. WARREN und M. R. WILLIAMS, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 2377.

79) E. A. ISHMAEVA und A. N. PUDOVIK, Vop. Stereokhim. 1971, 41; C. A. 77, 113723z (1972).

80) N. J. DEATH, S. T. McNEILLY und J. A. MILLER, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1976, 741.

81) E. LINDNER, H. LESIECKI und G. VORDERMAIER, Chem. Ber. 112, 793 (1979).

82) E. LINDNER, H.-D. EBERT, H. LESIECKI und G. VORDERMAIER, Angew. Chem. 89, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 269 (1977).

83) G. H. FREY, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.

84) A. E. ARBUSOV, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 42, 395 (1910).

85) A. E. ARBUSOV und K. V. NIKONOROV, Zh. Obshch. Khim. 18, 2008 (1948); C. A. 43, 3801i (1949).

86) M. I. KABACHNIK und P. A. ROSSIISKAYA, Bull. Acac. Sci. U.S.S.R. 1945, 364; C. A. 40, 4688^5 (1946).

87) H. J. KLEINER, Liebigs Ann. Chem. 1974, 751.

88) G. A. OLAH, J. Org. Chem. 45, 1638 (1980).

89) Th. CURTIUS und H. LANG, J. Prakt. Chem. 44, 544 (1891).

90) Th. CURTIUS und K. THUN, J. Prakt. Chem. 44, 161 (1891).

91) F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 83, 56 (1950).

92) W. PERKOW, Chem. Ber. 87, 755 (1954).

93) W. PERKOW, K. ULLERIK und F. MAYER, Naturwissenschaften 39, 353 (1952).

94) F. W. LICHTENTHALER, Chem. Rev. 61, 607 (1961).

95) I. J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, E. W. R. CASPER und R. K. CROUCH, J. Org. Chem. 36, 3282 (1971).

96) I. J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, G. B. BOROWITZ und D. SCHEUSSLER, J. Am. Chem. Soc. 94, 1623 (1972).

97) A. ARCORIA und S. FISICHELLA, Tetrahedron Lett. 1971, 3347.

98) A. E. ARBUSOV und A. I. RAZUMOV, Zh. Obshch. Khim. 4, 834 (1934); C. A. 29, 2145 (1935).

99) H. I. JACOBSON, M. J. GRIFFIN, S. PREIS und E. V. JENSON, J. Am. Chem. Soc. 79, 2608 (1957).

100) N. KREUTZKAMP und H. KAYSER, Chem. Ber. 89, 1614 (1956).

101) I. J. BOROWITZ und R. K. CROUCH, Phosphorus 2, 209 (1973).

102) B. A. ARBUSOV, Organophosphorus Compounds, S. 307, Verlag Butterworths, London 1964.

103) Loc. cit. 35), S. 66.

104) F. CRAMER, Angew. Chem. 72, 236 (1960).

105) A. N. PUDOVIK und E. G. CEBOTAREVA, J. Gen. Chem. 28, 2527 (1958).

106) Loc. cit. 35), S. 67 und dort zit. Lit.

107) Loc. cit. 41), S. 60 und dort zit. Lit.

108) Loc. cit. 41), S. 10 und dort zit. Lit.

109) E. LINDNER und M. STEINWAND, Z. Naturforsch. 37b, 407 (1982).

110) J. A. MILLER und D. STEWART, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1977, 1898.

111) E. LINDNER und H. KERN, Chem. Ber., im Erscheinen.

112) D. HÜBNER, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.

113) R. S. MARMOR und D. SEYFERTH, J. Org. Chem. 34, 748 (1969).

114) R. C. MILLER, C. D. MILLER, W. ROGERS und L. A. HAMILTON, J. Am. Chem. Soc. 79, 424 (1957).

115) D. WITTENBERG und H. GILMAN, J. Org. Chem. 23, 1063 (1958).

116) M. M. RAUHUT und H. A. CURRIER, J. Org. Chem. 26, 4626 (1961).

117) H. KÖHLER und A. MICHAELIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 816 (1877).

118) A. MICHAELIS und C. PANECK, Liebigs Ann. Chem. 212, 203 (1882).

119) S. O. GRIM und J. D. MITCHELL, Phosphorus 6, 89 (1976).

120) K. SASSE in Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 212, Thieme, Stuttgart 1955.

121) W. SCHÖNIGER, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 867.

122) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Microchim. Acta 1961, 866.

123) E. WAGNER, Microchim. Acta 1957, 19.

124) B. WURZSCHMITT, Chem.-Ztg. 74, 356 (1950).

125) S. W. PARR, J. Am. Chem. Soc. 30, 764 (1908).

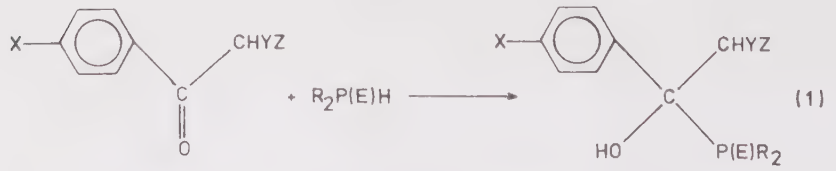
126) E. SCHULEK und I. BOLDIZSAR, Z. Anal. Chem. 120, 410 (1040).

127) B. SCHMITZ, Z. Anal. Chem. 45, 512 (1906).

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Hinblick auf das wachsende Interesse an wirksamen Pflanzenschutzmitteln lag es nahe, die physiologische Aktivität phosphororganischer und N-heterocyclischer Substituenten miteinander zu kombinieren, um so zu neuartigen, potentiell aktiven Verbindungen zu gelangen. Die vorliegende Arbeit befaßt sich zunächst eingehend mit der erstmaligen Entwicklung von Synthesen solcher Systeme mit Imidazol oder 1,2,4-Triazol und einer Phosphorylgruppe an benachbarten C-Atomen im Molekül.

Entsprechende Alkohole mit diesen Eigenschaften des Typs $R_2P(O)C(OH)(4\text{-}XC_6H_4)CHYZ$ (R = CH_3, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, OC_2H_5, OC_6H_5; X = H, F, Cl; Y = H, C_6H_5, 1,2,4-Triazol; Z = Imidazol, 1,2,4-Triazol) wurden durch Addition disubstituierter Phosphanoxide bzw. -sulfide oder Phosphite $R_2P(E)H$ (R = CH_3, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, OC_2H_5, OC_6H_5; E = O, S) an die Carbonylgruppe der imidazol-1-yl- oder 1,2,4-triazol-1-yl-substituierten Methylphenylketone $4\text{-}XC_6H_4C(O)CHYZ$ (X = H, F, Cl; Y = H, C_6H_5, 1,2,4-Triazol; Z = Imidazol, 1,2,4-Triazol) erzeugt:

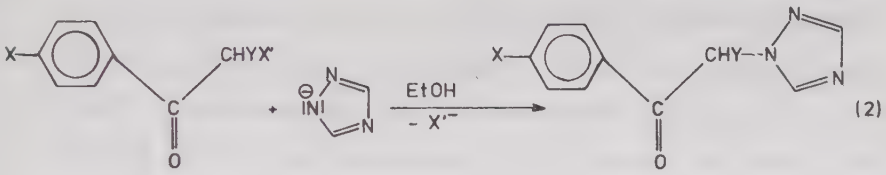


(1)

Auch unter energischen Bedingungen lassen sie sich nicht in die isomeren Phosphinate umlagern.

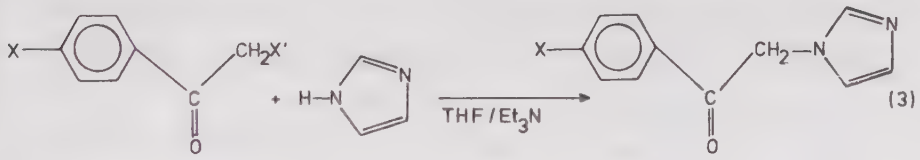
Die als Edukte erforderlichen triazolhaltigen Ketone sind

durch Einwirkung von Natriumtriazolid auf die entsprechenden α-halogenierten Methylphenylketone 4-$XC_6H_4C(O)CHYX'$ (X = H, F, Cl; Y = H, C_6H_5, Br; X' = Br, Cl) in ethanolischer Lösung zugänglich:



(2)

Imidazolsubstituierte Ketone bilden sich dagegen direkt aus Imidazol und den α-halogenierten Methylphenylketonen 4-$XC_6H_4C(O)CH_2X'$ (X = H, F, Cl; X' = Cl, Br) bei Anwesenheit einer Base:



(3)

Um den Einfluß von elektronegativen Resten in 4-Stellung der verwendeten Ketone in bezug auf die Wirksamkeit der erwarteten Pflanzenschutzmittel zu prüfen, wurden in diese Position auch Fluor oder Chlor eingeführt. Sämtliche nach Gl. (1) erhaltenen Alkohole sind einem Screening-Test unterzogen worden. Einige Beispiele zeigten ausgezeichnete fungizide Aktivität. Substitution in 4-Stellung des Phenylrings bringt indessen keine Wirkungssteigerung.

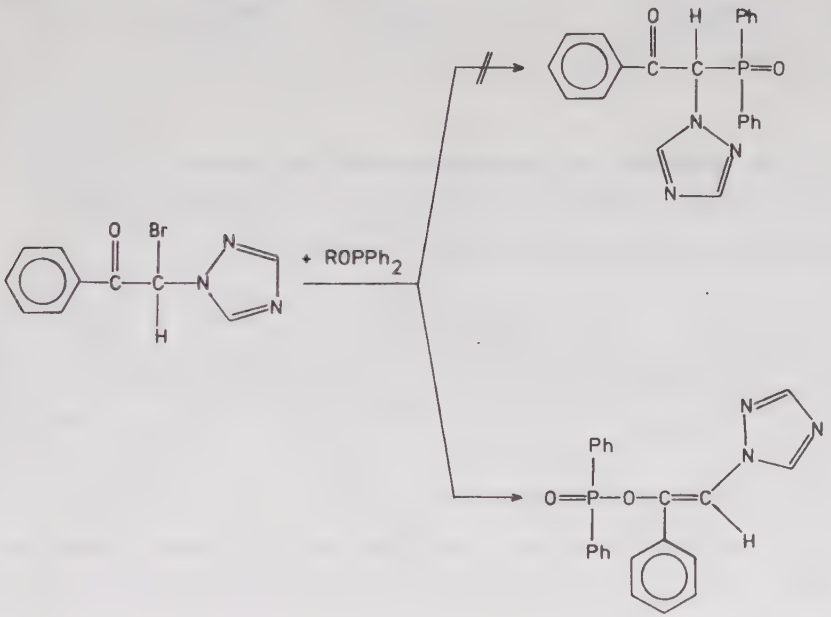
Ein weiterer Teil der Arbeit widmet sich Versuchen Verbin-

dungen herzustellen, welche am gleichen α-C-Atom eines Ketons eine Phosphorylgruppe und einen stickstoffhaltigen Heteroaromaten enthalten. Sie sollten Ähnlichkeit mit bekannten kommerziellen hochaktiven Pestiziden aufweisen. Um die Voraussetzungen für den Zugang zu diesen bisher unbekannten Spezies zu schaffen, war es notwendig, Derivate mit einer $P(O)R_2$- oder N-heterocyclischen Gruppierung und einem Halogenatom am gleichen C-Atom des Ketons zu synthetisieren, um in einem weiteren Schritt eine nucleophile Substitution durchführen zu können. Eine Möglichkeit bot sich in der α-Bromierung oder -Iodierung der Hydroxylgruppe in Benzoyldiphenylphosphorylphenylmethanol, $PhC(O)C(Ph)(OH)P(O)R_2$, oder ähnlichen Spezies an, die durch Addition eines sekundären Phosphanoxids an eine Carbonylgruppe entsprechender Diketone erhältlich sind. Jedoch führten beide Wege nicht zum Erfolg, da sich die halogenhaltigen Derivate für eine Isolierung als zu instabil erwiesen.

Als weitere Alternative bot sich die Substitution der Halogenatome in α,α-dihalogensubstituierten Ketonen durch eine Phosphorylgruppe und einen Heterocyclus an. Statt der erhofften Michaelis-Arbusov-Reaktion zwischen den Phosphorigsäureestern und den verschiedenen dihalogensubstituierten Ketonen wurde immer nur eine solche nach Perkow beobachtet.

Im Rahmen eines weiteren Versuchs lag der Gedanke nahe, ein Proton der Methylengruppe der nach Gl. (2) oder Gl. (3) erhaltenen imidazol- oder triazolsubstituierten Methylphenylketone durch Brom zu ersetzen und dieses nachfolgend durch einen $P(O)R_2$-Rest zu substituieren. Anstelle des erwarteten Michaelis-Arbusov-Produkts liefert das so funktionalisierte Keton mit

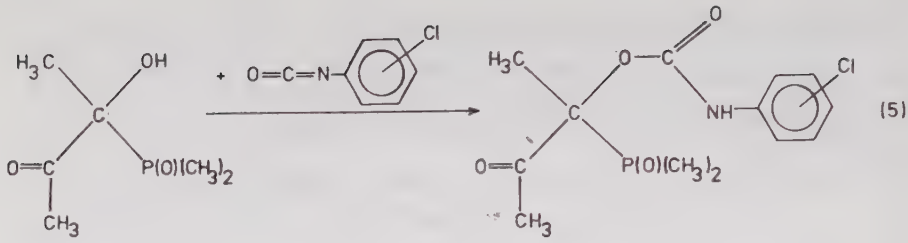
dem Phosphorigsäureester $ROPPh_2$ gemäß Gl. (4) das neuartige 1,2,4-triazolsubstituierte Vinylphosphinat, ein Isomeres des gewünschten Produkts $PhC(O)CH(C_2H_2N_3)P(O)Ph_2$.



(4)

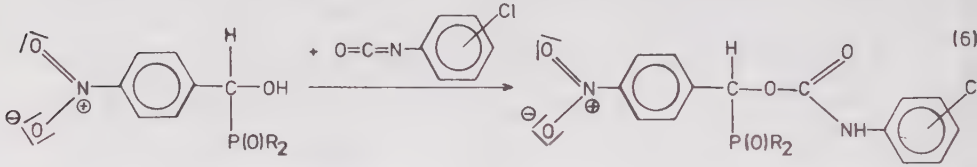
Im letzten Abschnitt der Arbeit sollte die Wirksamkeit der nach Gl. (1) isolierten Alkohole mit der schon länger bekannten Aktivität von Carbamaten kombiniert werden, da auf diese Weise potentiell wirksame Pflanzenschutzmittel zu erwarten sind. Die gebildeten Carbamate zerfallen jedoch unter Bildung stabilerer Spezies.

Um herauszufinden, ob deren Labilität auf die Phosphorylgruppe oder die Art des N-Heterocyclus zurückzuführten ist, wurden phosphorylierte Alkohole ohne N-Heterocyclen mit Isocyanaten umgesetzt:



(5)

Die Anwesenheit von elektronenziehenden Gruppen in 4-Stellung des Phenylrings der ursprünglichen Carbonylverbindung stabilisieren die entsprechenden Carbamate:



(6)

Aufgrund dieses Effektes sollte man annehmen, daß nach Gl. (1) erhaltene 4-chlor- oder -fluorhaltige Alkohole stabile Carbamate bilden. Die Erwartungen ließen sich jedoch in keinem Falle bestätigen.

Die erfolgreiche Synthese von Carbamaten aus phosphorylierten Alkoholen ohne N-Heterocyclen führt unabhängig von der Art der Substituenten am Phosphor zu der Annahme, daß die Anwesenheit der N-Heterocyclen in den oben genannten Alkoholen die Bildung stabiler Carbamate verhindert.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

P. I. Ittyerah, P. V. Babykutty, P. T. Daniel, K. M. Thomas,

E. Lindner, I.-P. Lorenz, U. Kunze, M. Hanack, H. Oberhammer.

LEBENSLAUF

Varughese, K. A.

geboren am 15. November 1942 in Naranganam/Indien als Sohn des Landwirts K. K. Abraham und seiner Ehefrau Aleyamma Abraham, geb. Varughese, Hausfrau.

Verheiratet seit 8. Mai 1969 mit Molly, geb. Oommen, Diplomchemikerin, Geburt unserer Tochter Elizabeth Varughese am 10. Mai 1971 und Geburt unseres Sohnes Abraham Varughese am 29. August 1973.

1948 - 1953	Lower Primary School in Vellappara
1953 - 1956	Upper Primary School in Naranganam
1956 - 1959	S. N. D. P. High School in Karamvely Secondary School Leaving Certificate vom März 1959
1959 - 1960	Pre-University Course am St. Thomas College in Kozhencherry, Kerala University
1960 - 1963	Bachelor of Science Degree Course am St. Thomas College, Kozhencherry, Kerala University, B. Sc. Degree vom März 1963
1963 - 1964	Demonstrator in Chemie am St. Thomas College in Kozhencherry, Kerala University
1964 - 1966	Master of Science Degree Course am St. Johns College in Agra, Agra University, M. Sc. Degree vom März 1966
1966 - 1978	Lecturer in Chemie am Marthoma College in Thiruvella, Kerala University
1979	Deutsch-Sprachkurs am Studienkolleg in Bochum
Januar 1980 - August 1982	Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353